

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Veröffentlichung  
10 DE 100 82 535 T 1

- der internationalen Anmeldung mit der  
87 Veröffentlichungsnummer: WO 01/09213 in  
deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)  
21 Deutsches Aktenzeichen: 100 82 535.4  
86 PCT-Aktenzeichen: PCT/JP00/05019  
86 PCT-Anmeldetag: 27. 7. 2000  
87 PCT-Veröffentlichungstag: 8. 2. 2001  
43 Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung  
in deutscher Übersetzung: 13. 12. 2001

51 Int. Cl. 7:  
C 08 G 2/38  
C 08 J 5/00  
C 08 L 59/04  
C 08 L 101/00

DE 100 82 535 T 1

- 30 Unionspriorität:  
11/216654 30. 07. 1999 JP  
71 Anmelder:  
Asahi Kasei Kabushiki Kaisha, Osaka, JP  
74 Vertreter:  
Strehl, Schübel-Hopf & Partner, 80538 München

- 72 Erfinder:  
Niino, Masahiko, Chiba, JP; Nakamura, Hideki,  
Okayama, JP; Komatsu, Sumio, Okayama, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt  
54 Polyacetal-Blockcopolymere

DE 100 82 535 T 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

30.03.01

- DEA-53575

DE 100 82 535 T1

**Beschreibung****Polyacetal-Blockcopolymere****Technisches Gebiet**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Polyacetal-Blockcopolymeres vom ABA-Typ mit einer kürzeren Kristallisationszeit, einer höheren Rundheit und ausgezeichneten Langzeit-Maßhaltigkeitseigenschaften und ausgezeichneter Dauerhaftigkeit im geformten Zustand. Außerdem weisen diese Blockcopolymere eine verbesserte Verträglichkeit mit anderen Polymerverbindungen und eine bessere Haftfähigkeit an anorganischen Füllstoffen auf. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung eine Zusammensetzung, die ein derartiges Polyacetal-Blockcopolymeres vom ABA-Typ enthält, sowie Formkörper, die aus einem derartigen Polyacetal-Blockcopolymeren vom ABA-Typ oder aus einer Zusammensetzung, die ein derartiges Polyacetal-Blockcopolymeres vom ABA-Typ enthält, erhalten worden sind.

**Stand der Technik**

Polyacetalharze sind Materialien mit hervorragender Gleitfähigkeit, die vorzugsweise als Materialien für Zahnräder verwendet werden. Jedoch gelingt es in der Praxis mit herkömmlichen Polyacetalharzen, die durch Homopolymerisation von Formaldehyd oder Copolymerisation von Formaldehyd, Trioxan und cyclischen Ethern erhalten worden sind, häufig nicht, Zahnräder mit großen Durchmessern, z. B. mit Wälzkreis-Durchmessern von 60 mm oder mehr, durch Spritzgießen herzustellen, die im Hinblick auf ihre Leistungsmerkmale zufriedenstellend sind, wie nachstehend erläutert wird. (1) Je größer der Zahnrad Durchmesser ist, um so dicker ist das Zahnrad selbst, und es ergibt sich eine verlängerte Abkühlzeit bei der Spritzgießstufe. Infolgedessen tritt insofern ein Problem auf, als sich der Spritzgießzyklus verlängert, sofern Harzmaterialien verwendet werden, die

keine hohe Kristallisationsgeschwindigkeit aufweisen, so dass die Produktivität sinkt. (2) Im Fall von herkömmlichen Polyacetalharzen ist die runde Beschaffenheit von Zahnrädern mit großen Durchmessern, die durch Spritzgießen hergestellt worden sind, unbefriedigend, so dass insofern ein Problem auftritt, als beispielsweise in Kopiergeräten oder Druckern, in denen derartige Zahnräder eingesetzt werden, die Genauigkeit der Kraftübertragung sinkt, wodurch es zu ungleichmäßigen Punktabständen kommt und kein klares Druckbild erhalten wird. (3) Beim Spritzgießen von Zahnrädern mit großem Durchmesser aus herkömmlichen Polyacetalharzen sind die Abmessungen der spritzgegossenen Zahnräder mit großem Durchmesser bei längeren Standzeiten instabil, so dass die Verwendung von derartigen Zahnrädern in Kopierern oder Druckern bei Langzeitverwendung zu einem fehlerhaften Ineinandergreifen der Zahnräder an den Wälzpunkten führt (im schlimmsten Fall wird das Ineinandergreifen der Zahnräder vollkommen gestört), was zu ungleichmäßigen Vibrationen während der Übertragung der Drehbewegung und zur Erzeugung von verschobenen Druckbildern führt. (4) Ferner ist die Dauerhaftigkeit der Zahnräder, eine der Eigenschaften des Harzmaterials, um so unbefriedigender, je größer der Zahnrad Durchmesser ist. Die Verwendung derartiger Zahnräder in Kopierern oder Druckern führt aufgrund von Abrieb, Rissen oder Ermüdungen bei Langzeiteinsatz zu Brüchen von Zähnen, so dass eine Langzeitfunktion von Kopierern oder Druckern nicht gewährleistet werden kann.

Es wurden Versuche mit Polyacetal-Blockpolymeren gemacht, die das Ziel hatten, die Schwierigkeiten von herkömmlichen Polyacetalharzen zu überwinden. Beispielsweise beschreiben JP-A-3-21657 und JP-A-5-9363 Polyacetal-Polymere, bei denen es sich um Blockcopolymere vom AB-Typ handelt, die an einem Ende mit Alkylenoxid in Form eines Addukts mit Alkohol oder Carbonsäure blockiert sind.

JP-A-4-306215 beschreibt Polyacetal-Blockcopolymere vom AB-Typ und vom ABA-Typ, die ein Polyoxymethylen-Segment (A) und ein Polymethylen-Segment (B) umfassen und durch Polymerisation von einem oder beiden Enden des Polymethylen-

Segments mit Formaldehyd, Trioxan oder dergl. in Gegenwart einer Verbindung mit einem Gehalt an einer funktionellen Gruppe, die unter Hydroxyl-, Carboxyl-, Amino-, Ester- und Alkoxygruppen ausgewählt ist, erhalten worden sind. Ferner wird dort ausgeführt, dass hydriertes Polybutadien als Polymethylen-Segment verwendet werden kann.

JP-A-11-51154 beschreibt Zahnräder aus Polyacetal-Copolymeren mit einer speziellen Monomerzusammensetzung oder Polyacetal-Copolymere, die mit einem  $\alpha$ -Olefin-Oligomeren, einem anorganischen Füllstoff oder dergl. vermischt sind, als Harzmaterialien.

Jedoch gelingt es mit den in den vorstehenden Druckschriften beschriebenen Polyacetal-Copolymeren nicht, die vorerwähnten Eigenschaften, die für Zahnräder mit großen Durchmessern erforderlich sind, zu erreichen.

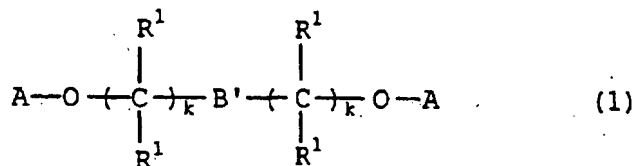
#### **Offenbarung der Erfindung**

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die vorerwähnten Schwierigkeiten zu überwinden und ein Polyacetal-Blockcopolymeres vom ABA-Typ sowie eine dieses Blockcopolymere enthaltende Harzzusammensetzung bereitzustellen, wobei das Blockcopolymere eine hohe Kristallisationsgeschwindigkeit aufweist und zum Verformen zu Zahnrädern mit einem großen Durchmesser, die eine einwandfreie runde Beschaffenheit aufweisen und sich in Bezug auf Maßhaltigkeit und Dauerhaftigkeit hervorragend verhalten, geeignet ist.

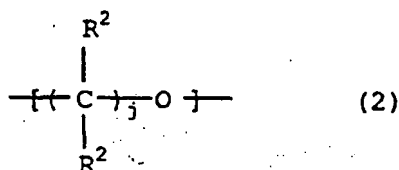
Nach umfangreichen Untersuchungen zur Lösung der vorstehenden Schwierigkeiten wurde erfindungsgemäß festgestellt, dass ein Polyacetal-Blockcopolymeres vom ABA-Typ, das ein Polyacetal-Copolymeres und ein spezielles Polymeres enthält, oder eine Polyacetalharzzusammensetzung, die das Blockcopolymere vom ABA-Typ und eine spezielle Polymerverbindung enthält, sich durch die für Zahnräder mit großen Durchmessern erforderlichen Eigenschaften auszeichnen, d. h. Kristallisationsgeschwindigkeit, runde Beschaffenheit, Maßhaltigkeit und Dauerhaftigkeit. Auf der Grundlage dieses Befunds wurde die Erfindung fertiggestellt.

Somit wird erfindungsgemäß folgendes bereitgestellt:

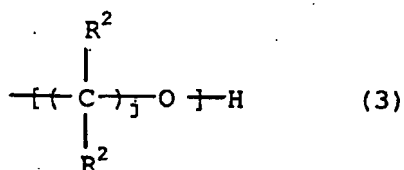
[1] Ein Blockcopolymeres vom ABA-Typ, das Polyacetal-Segmente (A) und ein hydriertes Polybutadien-Segment (B), das an beiden Enden hydroxyalkyliert ist, der nachstehenden Formel (1) umfasst:



[wobei A 95-99,9 Mol-% Oxymethylen-Einheiten und 0,1-5 Mol-% Oxyalkylen-Einheiten der nachstehenden Formel (2) umfasst:



(wobei die Reste  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander aus der Gruppe Wasserstoff, Alkylgruppen, substituierte Alkylgruppen, Arylgruppen und substituierte Arylgruppen ausgewählt sind und j eine ganze Zahl mit einem Wert von 2 bis 6 bedeutet) und es sich bei den terminalen Gruppen um Polyacetal-Copolymerreste mit einer Struktur gemäß der nachstehenden Formel (3) handelt:

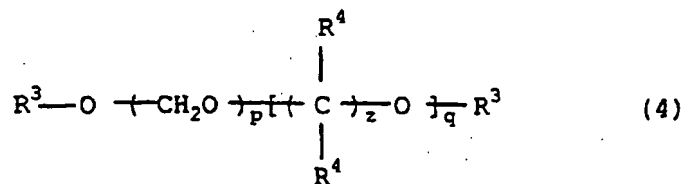


(wobei  $\text{R}^2$  und j die vorstehend definierten Bedeutungen haben),  $\text{B}'$  hydriertes Polybutadien bedeutet, das eine Iodzahl von 20 g- $\text{I}_2$ /100 g oder weniger aufweist und 70-98 Mol-% 1,2-Bindungen und 2-30 Mol-% 1,4-Bindungen enthält, die Reste  $\text{R}^1$  unabhängig voneinander aus der Gruppe Wasserstoff, Alkylgruppen, substituierte Alkylgruppen, Arylgruppen und substituierte Arylgruppen ausgewählt sind und k eine ganze Zahl mit einem Wert von 2 bis 6 bedeutet, wobei zwei Indices

k gleich oder voneinander verschieden sein können], wobei das hydrierte Polybutadien-Segment (B), das an beiden Enden hydroxyalkyliert ist, ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 500-10 000 aufweist und das Blockcopolymer vom ABA-Typ ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 10 000-500 000 aufweist.

[2] Ein ABA-Blockcopolymeres gemäß Abschnitt [1], wobei B' hydriertes Polybutadien mit einem Gehalt an 80-95 Mol-% 1,2-Bindungen und 5-20 Mol-% 1,4-Bindungen bedeutet.

[3] Eine Polyacetalharzzusammensetzung, die folgendes umfasst: 100 Gew.-teile einer Polymerverbindung (I), die 20-100 Gew.-% des Blockcopolymeren vom ABA-Typ gemäß Abschnitt [1] oder [2] und 0-80 Gew.-% eines Polyacetal-Copolymeren mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 10 000-500 000 der nachstehenden Formel (4) umfasst:



(wobei R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander aus der Gruppe Wasserstoff, Alkylgruppen, substituierte Alkylgruppen, Arylgruppen und substituierte Arylgruppen ausgewählt sind, p = 95-99,9 Mol-%, q = 0,1-5 Mol-%, p + q = 100 Mol-% und z eine ganze Zahl mit einem Wert von 2 bis 6 bedeutet) und 0,1 bis 200 Gew.-teile mindestens einer der Polymerverbindungen (II) mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 500 oder mehr, die aus folgender Gruppe ausgewählt sind: Polymerverbindungen auf Polyolefinbasis, Polymerverbindungen auf Polyurethanbasis, Polymerverbindungen auf Polyesterbasis, Polymerverbindungen auf Polystyrolbasis, Polymerverbindungen auf Polyacrylbasis und Polymerverbindungen auf Polyamidbasis.

[4] Eine Polyacetalharzzusammensetzung gemäß Abschnitt [3], wobei es sich bei der Polymerverbindung (II) um eine Polymerverbindung auf Polyolefinbasis handelt, die eine Polymerverbindung auf α-Olefinbasis umfasst.

[5] Eine Polyacetalharzzusammensetzung nach Abschnitt [4], wobei die Polymerverbindung auf  $\alpha$ -Olefinbasis 0,1 bis 6 Gew.-teile eines statistischen Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymeren mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 500-10 000 umfasst, das 10-70 Mol-% Ethylen-Einheiten und 30-90 Mol-%  $\alpha$ -Olefin-Einheiten enthält.

[6] Eine Polyacetalharzzusammensetzung nach Abschnitt [4], wobei es sich bei der Polymerverbindung auf  $\alpha$ -Olefinbasis um ein Copolymeres auf  $\alpha$ -Olefinbasis handelt, das mit einer ungesättigten Carbonsäure oder einem Anhydrid davon modifiziert worden ist.

[7] Eine Polyacetalharzzusammensetzung nach Abschnitt [3], wobei es sich bei der Polymerverbindung (II) um eine Polymerverbindung auf Polystyrolbasis handelt, die ein Copolymeres eines aromatischen Vinylmonomeren und ein copolymerisierbares ungesättigtes Monomeres, das mit dem aromatischen Vinylmonomeren copolymerisiert werden kann, umfasst.

[8] Eine Polyacetalharzzusammensetzung nach Abschnitt [3], wobei es sich bei der Polymerverbindung (II) um eine Polymerverbindung auf Polystyrolbasis handelt, die einen Block (a) mit einem Styrolmonomeren und einen Block (b) mit Isopren oder Isopren-Butadien und 20 Mol-% oder mehr Vinylbindungen umfasst.

[9] Eine Polyacetalharzzusammensetzung, die 100 Gew.-teile einer Polymerverbindung (I) und 0,1 bis 100 Gew.-teile eines anorganischen Füllstoffes umfasst.

[10] Eine Polyacetalharzzusammensetzung, die 100 Gew.-teile einer Polymerverbindung (I), 1 bis 20 Gew.-teile einer Polymerverbindung (II) und 0,1 bis 100 Gew.-teile eines anorganischen Füllstoffes umfasst.

[11] Eine Polyacetalharzzusammensetzung, die eine Polyacetalharzzusammensetzung nach einem der Abschnitte [3] bis [10] und 0,01 bis 0,2 Gew.-teile von mindestens zwei Calciumdifettsäuresalzen mit 12-22 Kohlenstoffatomen und/oder 0,01 bis 0,9 Gew.-teile von mindestens zwei Estern einer Fettsäure mit 12-22 Kohlenstoffatomen mit Ethylenglykol umfasst.

[12] Formkörper, umfassend ein Blockcopolymeres vom ABA-Typ nach dem vorstehenden Abschnitt [1] oder [2] oder eine Harzzusammensetzung nach einem der Abschnitte [3] bis [11].

[13] Formkörper nach Abschnitt [12], bei dem es sich um ein Zahnrad mit großem Durchmesser mit einem Wälzkreisdurchmesser von 60 mm oder mehr handelt.

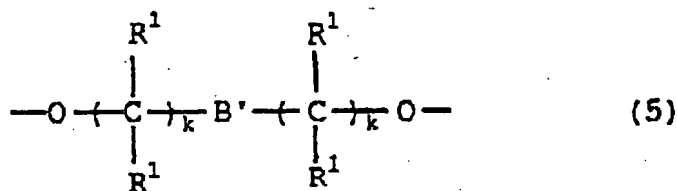
[14] Formkörper nach Abschnitt [12], wobei es sich um ein Zahnrad mit großem Durchmesser mit einem Wälzkreis von 100 mm oder mehr handelt.

**Beste Ausführungsformen zur Durchführung der Erfindung**  
**Blockcopolymeres vom ABA-Typ**

Zunächst wird das neue Blockcopolymeres vom ABA-Typ beschrieben, das Polyacetal-Segmente (A) (nachstehend auch als "Segment A" bezeichnet) und ein hydriertes Polybutadien-Segment (B), das an beiden Enden hydroxyalkyliert ist (nachstehend auch als "Segment B" bezeichnet), umfasst.

**Segment B**

Beim Segment B im vorliegenden Blockcopolymeren vom ABA-Typ handelt es sich um hydriertes Polybutadien, das an beiden Enden hydroxyalkyliert ist, der nachstehenden Formel (5)



(wobei B' und k die vorstehend definierten Bedeutungen haben).

Das Segment B lässt sich nach einem Verfahren herstellen, bei dem man Butadien (etwa 5 % oder weniger eines anderen Vinylmonomeren oder eines konjugierten Diens können im Hinblick auf die Produktivität und dergl. gegebenenfalls gleichzeitig damit verwendet werden) in Gegenwart eines Alkalimetalls, wie Natrium, Lithium und dergl. oder eines Komplexes eines Alkalimetalls mit einer aromatischen Verbindung als Katalysator einer anionischen Polymerisation unterwirft, wodurch Polybutadien gebildet wird; und



anschließend an beiden Enden des gebildeten Polybutadiens Alkylenoxid addiert; wonach sich eine Behandlung mit einer Protonensäure, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure und dergl., anschließt, wodurch ein Präpolymere gebildet wird; und das Präpolymere hydriert wird.

Das Verfahren zur Polymerisation von Butadien unterliegt keinen speziellen Beschränkungen, jedoch spielen die an beiden Enden des Segments B vorhandenen Hydroxyalkylgruppen eine wichtige Rolle im vorliegenden Blockcopolymeren vom ABA-Typ. Somit ist es erforderlich, ein Polymerisationsverfahren anzuwenden, das zur Addition der Hydroxyalkylgruppen an beiden Enden von Polybutadien befähigt ist.

Zu bevorzugten Verfahren zur Herstellung des Präpolymeren gehört beispielsweise ein Verfahren, das folgendes umfasst: vorherige Umsetzung von Butadien mit einer Verbindung vom Typ einer Lewis-Base und einem Alkalimetall, wodurch ein dimeres Dianion gebildet wird (vergl. JP-B-40-7051), anschließende Umsetzung von Alkylenoxid oder substituierten Alkylenoxid mit an beiden Enden des dimeren Dianions vorhandenen lebenden Anionen und schließlich Behandlung mit einer Protonensäure, wie Salzsäure und dergl.

Zu den an beiden Enden des Präpolymeren vorhandenen Hydroxyalkylresten gehören typischerweise Hydroxyethylreste, Hydroxypropylreste, Hydroxybutylreste, Hydroxypentylreste, Hydroxyhexylreste sowie die entsprechenden alkyl- oder arylsubstituierten Reste. Darunter werden Hydroxyethylreste bevorzugt.

Nachstehend wird ein Verfahren zum Hydrieren des Präpolymeren beschrieben. Es können bekannte Hydrierungsverfahren herangezogen werden. Nickel, Kobalt, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Platin und dergl. können als Hydrierungskatalysatoren verwendet werden. Zu bevorzugten Hydrierungsverfahren gehört beispielsweise ein Verfahren unter Verwendung eines Alkohols und eines aliphatischen Kohlenwasserstoffes als Reaktionslösungsmittel (vergl. JP-A-7-247302).

Für das vorliegende hydrierte Polybutadien ist es bevorzugt, dass die Hydrierungsrate 100 % beträgt (d. h. eine

Struktur ohne ungesättigte Bindungen), sofern aber die Iodzahl nicht mehr als 20 g-I<sub>2</sub>/100 g (gemäß JIS K0070) beträgt, stellt die Anwesenheit von ungesättigten Bindungen im Polymeren kein Problem dar.

Erfindungsgemäß ist es erforderlich, Polybutadien mit einem Gehalt an 70-98 Mol-% 1,2-Bindungen und 2-30 Mol-% 1,4-Bindungen zu hydrieren, wie in der vorstehenden Formel (1) dargelegt ist. Der Anteil an 1,2-Bindungen und 1,4-Bindungen von Polybutadien lässt sich durch <sup>1</sup>H-NMR feststellen. Wenn der Gehalt an 1,2-Bindungen mehr als 98 Mol-% oder weniger als 70 Mol-% beträgt, lassen sich erfindungsgemäß die für Materialien für Zahnräder mit großem Durchmesser erforderlichen Eigenschaften nicht erzielen. Im Hinblick auf besonders gute Eigenschaften, die für Materialien für Zahnräder mit großem Durchmesser erforderlich sind, ist es bevorzugt, Polybutadien mit einem Gehalt an 80-95 Mol-% 1,2-Bindungen und 5-20 Mol-% 1,4-Bindungen zu verwenden. Erfindungsgemäß wird es bevorzugt, Polybutadien mit statistisch verteilten 1,2-Bindungen und 1,4-Bindungen einzusetzen.

Ferner ist es im Hinblick auf die Erzielung der für Materialien für Zahnräder mit großem Durchmesser erforderlichen Eigenschaften wünschenswert, dass das Segment B ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 500-10 000 (bezogen auf Polystyrol) aufweist. Um besonders günstige Eigenschaften, die für Materialien für Zahnräder mit großem Durchmesser erforderlich sind, zu erreichen, beträgt das Zahlenmittel des Molekulargewichts des Segments B insbesondere 2000-5000 (bezogen auf Polystyrol). Die Molekulargewichtsverteilung (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) des Segments B beträgt vorzugsweise weniger als 2, und zwar im Hinblick auf die für Materialien für Zahnräder mit großem Durchmesser erforderlichen Eigenschaften.

Das Zahlenmittel des Molekulargewichts des Segments B lässt sich durch ein Verfahren unter Messung des osmotischen Drucks, durch ein Verfahren unter quantitativer Endgruppenbestimmung oder durch Gelpermeationschromatographie bestimmen. Beispielsweise lässt sich das Zahlenmittel des

Molekulargewichts durch Gelpermeationschromatographie (Modell 150 C der Fa. Waters, Co.) bei 140 °C unter Verwendung von 1,2,4-Trichlorbenzol als Träger und Polystyrol als Standard bestimmen.

#### **Verfahren zur Herstellung eines Blockcopolymeren vom ABA-Typ**

Nachstehend wird ein Verfahren zur Polymerisation des vorliegenden Blockcopolymeren vom ABA-Typ unter Verwendung eines Segments B beschrieben.

Das vorliegende Blockcopolymeren vom ABA-Typ lässt sich durch Copolymerisation von Trioxan und cyclischem Formal (und/oder einem cyclischen Ether) in Gegenwart des Segments B als Kettenübertragungsmittel und durch eine terminale Stabilisierungsbehandlung des erhaltenen Blockcopolymeren herstellen. Während der Polymerisation des Blockcopolymeren kann ein Mittel zur Steuerung des Molekulargewichts, wie Wasser, Methanol, Methylal und dergl., neben den vorerwähnten monomeren Komponenten verwendet werden.

Die Polymerisation kann unter den Bedingungen gemäß JP-A-9-221579 und US-A-5 837 781 durchgeführt werden, mit Ausnahme der Anwesenheit des vorliegenden Segments B als Kettenübertragungsmittel.

Beim Polymerisationskatalysator für die Copolymerisation von Trioxan und cyclischem Formal (und/oder cyclischem Ether) handelt es sich vorzugsweise um einen kationaktiven Katalysator, wie Lewis-Säuren, Protonensäuren und deren Ester und Anhydride oder dergl. Zu Lewis-Säuren gehören beispielsweise Halogenide von Borsäure, Zinn, Titan, Phosphor, Arsen und Antimon, typischerweise Bortrifluorid, Zinntetrachlorid, Titan-tetrachlorid, Phosphorpentafluorid, Phosphorpentachlorid, Antimon-pentafluorid und deren Komplexverbindungen und Salze. Zu speziellen Beispielen für Protonensäuren und deren Ester oder Anhydride gehören Perchlorsäure, Trifluormethansulfonsäure, tert.-Butylperchlorat, Acetylperchlorat, Trimethyloxoniumhexafluorophosphat und dergl., worunter Bortrifluorid, Bortrifluorid-hydrat und Koordinationskomplexverbindungen von Sauerstoff- oder

Schwefelatome enthaltenden organischen Verbindungen mit Bortrifluorid bevorzugt werden. Zu bevorzugten Beispielen hierfür gehören Bortrifluorid-diethylether und Bortrifluorid-di-n-butylether. Der Polymerisationskatalysator wird in einer Menge von  $1 \times 10^{-6}$  Mol bis  $1 \times 10^{-3}$  Mol und vorzugsweise von  $1 \times 10^{-5}$  Mol bis  $1 \times 10^{-4}$  Mol, bezogen auf 1 Mol Trioxan, verwendet.

Das Polymerisationsverfahren unterliegt keinen speziellen Beschränkungen, wobei aber ein Polymerisationsverfahren in Masse bevorzugt wird. Die Polymerisation in Masse kann absatzweise oder kontinuierlich durchgeführt werden. Beim Polymerisationsverfahren in Masse handelt es sich um ein Verfahren, bei dem unter Verwendung der monomeren Komponenten in geschmolzenem Zustand mit fortschreitender Polymerisation ein festes, massives Polymeres erhalten wird.

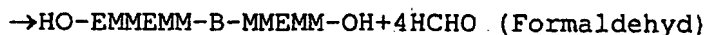
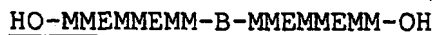
Nach der Polymerisation wird das erhaltene Blockcopolymere in eine wässrige Lösung oder in eine Lösung in einem organischen Lösungsmittel, die mindestens ein Katalysator-Neutralisationsmittel/Desaktivierungsmittel, wie Amine, z. B. Ammoniak, Triethylamin, Tri-n-butylamin und dergl., Hydroxide, Salze von anorganischen Säuren, Salze von organischen Säuren und dergl. von Alkalimetallen oder Erdalkalimetallen, enthält, gebracht, wonach sich ein Rührvorgang in einem Aufschlammungszustand üblicherweise für einige Minuten bis einige Stunden anschließt, wodurch der im Blockcopolymeren verbleibende Katalysator desaktiviert wird.

Ein Verfahren zum Desaktivieren des Polymerisationskatalysators durch Kontaktieren des Blockcopolymeren mit Dämpfen von Ammoniak, Triethylamin und dergl. oder ein Verfahren zum Desaktivieren des Katalysators durch Kontaktieren des Blockcopolymeren mit mindestens einem der Bestandteile sterisch gehinderte Amine, Triphenylphosphin, Calciumhydroxid und dergl. unter Verwendung eines Mischers kann ebenfalls herangezogen werden.

Anschließend wird die nach der Desaktivierung des Katalysators erhaltene Aufschlammung abfiltriert und gewaschen, um nicht-umgesetzte Monomere, Katalysator-

Neutralisationsmittel/Desaktivierungsmittel und durch die Katalysatorneutralisation desaktivierte Salze zu entfernen. Nach Trocknung erhält man ein Blockcopolymeres.

Nachstehend wird ein Verfahren zur terminalen Stabilisierungsbehandlung des Blockcopolymeren im Anschluss an die Desaktivierung des Polymerisationskatalysators beschrieben. Das polymerisierte Blockcopolymer weist an beiden Enden des Polymeren thermisch instabile Hydroxypolyoxymethylenketten auf, wie durch die folgende Modellstruktur wiedergegeben wird. Erfindungsgemäß ist es erforderlich, die thermisch instabilen Hydroxypolyoxymethylenketten (instabile terminale Ketten) durch ein Verfahren zu entfernen, das die Erwärmung des Blockcopolymeren auf den Schmelzpunkt oder darüber oder ein Verfahren unter zusätzlichem Kontaktieren mit einer basischen Verbindung gemäß den nachstehenden Angaben umfasst:



(wobei die unterstrichenen Teile

Hydroxypolyoxymethylenketten bedeuten, M Oxymethylen-Einheiten bedeutet, E Oxyalkylen-Einheiten bedeutet und B das Segment B bedeutet. Die Modellstruktur zeigt lediglich Polymerstrukturen vor und nach Entfernung der Hydroxypolyoxymethylenketten. Der Verteilungszustand von M und E in der Modellstruktur zeigt nicht durchweg die Struktur des vorliegenden Blockcopolymeren vom ABA-Typ).

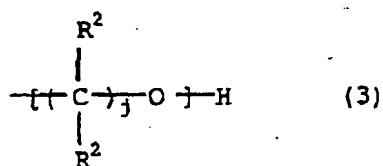
Ein bevorzugtes Verfahren zur terminalen Stabilisierungsbehandlung umfasst typischerweise das Kontaktieren des mit einem biaxialen Extruder und dergl. geschmolzenen Blockcopolymeren mit einer basischen Verbindung, wie Ammoniak, Triethylamin, Tributylamin und dergl. (gegebenenfalls zusammen mit Wasser) wonach sich ein Knetvorgang und die Entfernung von Dämpfen der in Kontakt gebrachten basischen Verbindung und des erzeugten Formaldehyds anschließt.

#### **Segment A**

Auf diese Weise lässt sich das vorliegende Blockcopolymer vom ABA-Typ durch Desaktivierung des

Katalysators und durch Entfernung von instabilen terminalen Ketten erhalten. Die an beiden Enden des Blockcopolymeren vom ABA-Typ vorhandenen Segmente A bestehen jeweils aus einem Polyacetal-Copolymerrest mit Oxymethylen-Einheiten [d. h. (CH<sub>2</sub>O)-Einheiten], die von dem der Ringöffnungspolymerisation unterworfenen Trioxan stammen, und aus Oxyalkylen-Einheiten der vorstehenden Formel (2), die von dem der Ringöffnungspolymerisation unterworfenen cyclischen Formal (oder cyclischen Ether) stammen. Vorzugsweise sind die Oxymethylen-Einheiten und die Oxyalkylen-Einheiten statistisch im Segment A, d. h. dem Polyacetal-Copolymerrest, verteilt.

Das vorliegende Blockcopolymer vom ABA-Typ ist einer Entfernung von thermisch instabilen, terminalen Hydroxypolyoxymethylenketten unterworfen worden, so dass eine Oxyalkylen-Einheit der vorstehenden Formel (2) am Ende des Polyacetal-Copolymerrestes vorhanden ist, d. h. an dem Ende, das nicht an den Hydroxyalkylenrest, der am Ende von Segment B vorhanden ist, gebunden ist. Typischerweise handelt es sich bei der terminalen Gruppe um eine Struktur der folgenden Formel (3):



[wobei R<sup>2</sup> und j die gleichen Bedeutungen wie in der Formel (2) aufweisen].

Ferner umfasst der Polyacetal-Copolymerrest, d. h. das Segment A, 95-99,9 Mol-% Oxymethylen-Einheiten und 0,1-5 Mol-% Oxyalkylen-Einheiten und vorzugsweise 98-99,7 Mol-% Oxymethylen-Einheiten und 0,3-2 Mol-% Oxyalkylen-Einheiten.

Zu typischen Beispielen für die Oxyalkylen-Einheit der vorstehenden Formel (2), die vom cyclischen Formal (oder cyclischen Ether) stammt, gehören Ethylenoxidreste, Propylenoxidreste, 1,3-Dioxolanreste, 1,3,5-Trioxepanreste, Diethylenglykolformalreste, 1,4-Butandiolformalreste, 1,3-Dioxanreste und dergl., wobei es sich bei einer bevorzugten

Oxyalkylen-Einheit um einen 1,3-Dioxolanrest, einen 1,3,5-Trioxepanrest und einen 1,4-Butandiolformalrest und insbesondere um einen 1,3-Dioxolanrest handelt, und zwar im Hinblick auf die Blockcopolymer-Ausbeute.

Es ist besonders bevorzugt, als Oxyalkylen-Einheit einen 1,3-Dioxolanrest zu verwenden, der durch Polymerisation von 1,3-Dioxolan, das nicht mehr als 500 ppm 2-Methyl-1,3-dioxolan und nicht mehr als 15 ppm Peroxid, angegeben als Wasserstoffperoxid, aufweist, erhalten worden ist. Ferner ist es bevorzugt, während der Polymerisation ein oder mehr sterisch gehinderte Phenole in einer Menge von 10-500 ppm zuzusetzen. Der Gehalt an 2-Methyl-1,3-dioxolan lässt sich mit einem Gaschromatographen mit einem Wasserstoff-Flammenionisationsdetektor, der mit Gas-chro Pack 55 der Fa. GL Science K.K. versehen ist, bestimmen. Der Anteil an Peroxid im 1,3-Dioxolan lässt sich typischerweise bestimmen, indem man in einem Kolben 40 ml Isopropylalkohol, 10 ml gesättigte Natriumiodidlösung (erhalten durch Lösen von NaI in Isopropylalkohol), 2 ml Essigsäure und 25 g 1,3-Dioxolan vorlegt, anschließend etwa 5 Minuten unter Rückfluss auf 100 °C erwärmt, anschließend sofort das Gemisch mit 0,01 N Natriumthiosulfat bis zum Farbumschlag von gelb zu farblos im Kolben titriert, wodurch man eine Titrationsmenge (A ml) erhält, während eine Leerwerttitration ohne 1,3-Dioxolan auf die gleiche Weise durchgeführt wird, wodurch man eine Leerwert-Titrationsmenge (B ml) erhält, und den Gehalt aus der auf diese Weise ermittelten Titrationsmengen unter Heranziehung der folgenden Gleichung berechnet:

$$\text{Peroxidgehalt (ppm, angegeben als Wasserstoffperoxid)} = (A - B) \times 17 \times 0,01 / (25 \times 1000) \times 10^6$$

#### **Molekulargewicht des Blockcopolymeren vom ABA-Typ**

Nachstehend finden sich Ausführungen über das Molekulargewicht des Blockcopolymeren vom ABA-Typ.

Um die erfindungsgemäß erforderlichen Eigenschaften zu erzielen, beträgt das Zahlenmittel des Molekulargewichts des Blockcopolymeren vom ABA-Typ der vorstehenden Formel (1) vorzugsweise 10 000-500 000 und insbesondere 20 000-200 000.

Das Zahlenmittel des Molekulargewichts des Blockcopolymeren vom ABA-Typ lässt sich berechnen, indem man die während der Polymerisation nicht umgesetzten Segmente B aus dem Blockcopolymeren vom ABA-Typ entfernt, anschließend das Blockcopolymer vom ABA-Typ mit Essigsäureanhydrid bei einer nicht über dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur umsetzt, anschließend beide Enden des Blockcopolymeren vom ABA-Typ acetyliert und mit Hilfe eines IR-Absorptionsspektrums quantitativ die Anzahl der acetylierten Endgruppen bestimmt. Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung des Zahlenmittels des Molekulargewichts des Blockcopolymeren vom ABA-Typ besteht in der Gelpermeationschromatographie (GPC).

Die Bestimmung durch Gelpermeationschromatographie lässt sich typischerweise mit einer GPC-Anlage (Modell HLC-8120 der Fa. Tosoh Corp.) mit 2 Säulen (HFIP 806, Produkt der Fa. Showa Denko K.K., jeweils 30 cm hoch) unter Verwendung von Hexafluorisopropanol (nachstehend als HFIP abgekürzt) als Träger und von Polymethylmethacrylat (PMMA), Produkt der Fa. Polymer Laboratories, als Standard unter folgenden Bedingungen durchführen: Temperatur 40 °C und Strömungsgeschwindigkeit 0,5 mm/min.

#### **Verfahren zum Identifizieren des Blockcopolymeren vom ABA-Typ**

Nachstehend wird ein Verfahren zum Identifizieren des auf diese Weise erhaltenen Blockcopolymeren vom ABA-Typ erläutert.

Zunächst wird ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von hydroxyalkyliertem, hydriertem Polybutadien, das keiner Kettenübertragung unterworfen worden ist, beschrieben.

Zur quantitativen Bestimmung des Segments B, das keiner Kettenübertragung unterzogen worden ist, wird zunächst das polymerisierte Blockcopolymer in HFIP oder einem guten Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und dergl., gelöst (in einigen Fällen kann eine Erwärmung auf eine nicht über dem Schmelzpunkt des Blockcopolymeren liegende Temperatur zu Lösungszwecken durchgeführt werden). Anschließend wird Wasser oder ein schlechtes Lösungsmittel, wie Alkohol und dergl.,



zugegeben, um nur das Polyacetal-Blockcopolymere auszufällen und dadurch die Segmente B, die keiner Kettenübertragung unterzogen worden sind, zu entfernen. Das verbleibende Polyacetal-Blockcopolymere wird quantitativ bestimmt.

Um genauere Bedingungen festzulegen, ist es erforderlich, vorher unabhängig voneinander Segmente B und Segmente A herzustellen, anschließend eine Probe durch Schmelzen und Vermischen der Segmente B und A herzustellen und festzustellen, ob die Segmente B vollständig aus der Probe entfernt werden können oder nicht.

Nachstehend wird die Analyse der Zusammensetzung der Monomeren, die das polymerisierte Blockcopolymere bilden, beschrieben.

Das Blockcopolymere, das auf die vorstehende Weise von Segmenten B, die keiner Kettenübertragung unterzogen worden sind, befreit worden ist, wird in einer wässrigen sauren Lösung, wie Salzsäure und dergl., hydrolysiert, wobei Teile, die aus wiederkehrenden Oxymethylen-Einheiten bestehen, in den Segmenten A in Formaldehyd umgewandelt werden, während Teile aus Oxyalkylen-Einheiten, die statistisch in das Polyoxymethylen eingestreut sind, in Alkylenglykol umgewandelt werden. Das Segment B wird in den Zustand des Segments B vor der Polymerisation mit den Segmenten A zurückverwandelt, d. h. in hydroxyalkyliertes, hydriertes Polybutadien selbst.

Formaldehyd und Alkylenglykol lassen sich durch Wasserextraktion isolieren und durch Gaschromatographie quantitativ bestimmen. Das Segment B selbst kann quantitativ durch GPC-Analyse oder gravimetrische Bestimmung des Restes aus der extraktiven Isolierung von Formaldehyd und Alkylenglykol ermittelt werden.

Nachstehend wird ein Verfahren für die Bestätigung der Tatsache beschrieben, ob es sich beim erhaltenen Blockcopolymeren um ein Produkt vom ABA-Typ oder vom AB-Typ handelt.

Ein Blockcopolymeres vom ABA-Typ, das nach der Polymerisation einer Katalysator-Desaktivierung unterzogen worden ist, weist an beiden Enden des Polymeren thermisch

instabile Hydroxypolyoxymethylenketten auf, wie vorstehend ausgeführt worden ist. Die instabilen terminalen Ketten lassen sich durch Erwärmen und dergl. als Formaldehyd entfernen.

Wenn es sich beim Blockcopolymeren um ein Blockcopolymeres vom AB-Typ handelt, bei dem von den Hydroxylgruppen, die an beiden Enden des Segments B vorhanden sind, nur eine terminale Hydroxylgruppe einer Kettenübertragung unterzogen worden ist, muss die Menge des Formaldehyds, die durch Erwärmen und dergl. aus einem Blockcopolymeren mit einer instabilen terminalen Kette an nur einem Ende entsteht, die Hälfte der Menge betragen, die aus einem Blockcopolymeren mit instabilen terminalen Ketten an beiden Enden entsteht.

Somit lässt sich die Frage, ob es sich beim Blockcopolymeren um ein Blockcopolymeres vom AB-Typ oder um ein Blockcopolymeres vom ABA-Typ handelt, beantworten, indem man quantitativ den durch Erwärmen des Blockcopolymeren erzeugten Formaldehyd bestimmt.

Typischerweise wird ein Polyacetal-Copolymeres, das eine instabile terminale Kette entsprechend dem Fall, dass nur die Hydroxylgruppe an einem Ende des Segments B während der Polymerisation einer Kettenübertragung unterzogen worden ist, hergestellt, indem man eine äquimolare Menge Methanol als Kettenübertragungsmittel in der Phase des vorliegenden Segments B verwendet. Anschließend wird der Formaldehyd, der durch Erwärmen des aufgrund der Polymerisation durch Kettenübertragung mit Methanol erhaltenen Polyacetal-Copolymeren erzeugt worden ist, quantitativ bestimmt und mit der Formaldehydmenge verglichen, die durch Erwärmen eines Blockcopolymeren, das sich durch Polymerisation in Gegenwart von Segment B ergibt, entsteht. Wenn die Aldehydmenge, die durch Erwärmen des durch Polymerisation in Gegenwart von Segment B erhaltenen Blockcopolymeren erzeugt wird, doppelt so groß ist wie die Aldehydmenge, die durch Erwärmen des durch Polymerisation unter Kettenübertragung mit Methanol erhaltenen Blockcopolymeren entsteht, lässt sich bestätigen, dass es sich um ein Blockcopolymeres vom ABA-Typ handelt (im

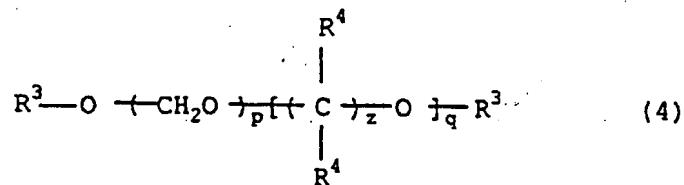
Hinblick auf die Reinheit der Monomeren, die Polymerisationsausbeute und dergl. kann die Menge innerhalb der sogenannten experimentellen Fehlergrenzen doppelt so groß sein).

#### Polyacetalharzzusammensetzung

Das vorliegende neuartige Blockcopolymere vom ABA-Typ selbst weist eine kurze Kristallisationszeit auf und zeigt somit günstige Eigenschaften in Formkörpern, z. B. in Bezug auf runde Beschaffenheit, Maßhaltigkeit und Dauerhaftigkeit. Ferner zeichnet sich das vorliegende Blockcopolymere vom ABA-Typ durch seine Verträglichkeit mit anderen Polymerverbindungen oder durch seine Haftung an anorganischen Füllstoffen aus. Somit lassen sich Polyacetal-Legierungen herstellen, die bisher schwer zu erhalten waren. Eine Polyacetalharzzusammensetzung, die das vorliegende Blockcopolymere vom ABA-Typ enthält, zeichnet sich durch Dauerschlagfestigkeit und Vibrationssteuerbarkeit und dergl. aus.

Nachstehend wird die erfindungsgemäße Polyacetalharzzusammensetzung näher beschrieben.

Die vorliegende Polyacetalharzzusammensetzung umfasst 100 Gew.-teile einer Polymerverbindung (I) mit 20-100 Gew.-% des vorerwähnten Blockcopolymeren vom ABA-Typ und 0-80 Gew.-% eines Polyacetal-Copolymeren mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 10 000-500 000 der folgenden Formel (4)



(wobei  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander aus der Gruppe Wasserstoff, Alkylgruppen, substituierte Alkylgruppen, Arylgruppen und substituierte Arylgruppen ausgewählt sind;  $p = 95-99,9$  Mol-%;  $q = 0,1-5$  Mol-%;  $p + q = 100$  Mol-%; und  $z$  eine ganze Zahl mit einem Wert von 2 bis 6 bedeutet) und 0,1-200 Gew.-teile mindestens eine der Polymerverbindungen (II)

mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 500 oder mehr, die aus folgender Gruppe ausgewählt sind:

Polymerverbindungen auf Polyolefinbasis, Polymerverbindungen auf Polyurethanbasis, Polymerverbindungen auf Polyesterbasis, Polymerverbindungen auf Polystyrolbasis, Polymerverbindungen auf Polyacrylbasis und Polymerverbindungen auf Polyamidbasis.

Die Formel (4) zeigt nicht direkt den Bindungszustand der durch  $(CH_2O)$  wiedergegebenen Oxymethylen-Einheiten und der durch  $[(CR^4R^4)_2O]$  wiedergegebenen Oxyalkylen-Einheiten. Vorzugsweise sind die durch  $(CH_2O)$  wiedergegebenen Oxymethylen-Einheiten und die durch  $[(CR^4R^4)_2O]$  wiedergegebenen Oxyalkylen-Einheiten statistisch im Polyacetal-Copolymeren der Formel (4) verteilt.

Ferner enthält in einigen Fällen das Blockcopolymeres vom ABA-Typ weniger als 20 Gew.-% eines Polyacetal-Copolymeren der Formel (4), (d. h. es enthält mehr als 80 Gew.-% Blockcopolymeres vom ABA-Typ), was auf die Anwesenheit von Verunreinigungen, wie Wasser und dergl., bei der Polymerisationsstufe oder auf die beabsichtigte gleichzeitige Anwesenheit eines Kettenübertragungsmittels, wie Methylal, Methanol und dergl., zurückzuführen ist. Jedoch lassen sich in derartigen Fällen die erfindungsgemäß erforderlichen Eigenschaften erzielen und ein derartiges Produkt mit weniger als 20 Gew.-% des Polyacetal-Copolymeren im Blockcopolymeren vom ABA-Typ lässt sich in derartigen Fällen als Blockcopolymerkomponente vom ABA-Typ handhaben.

Im Hinblick auf die erfindungsgemäß erforderlichen Eigenschaften ist es bevorzugt, dass das Zahlenmittel des Molekulargewichts des Polyacetal-Copolymeren der Formel (4) 20 000 bis 200 000 beträgt.

Im Hinblick auf die erfindungsgemäß erforderlichen Eigenschaften ist es ferner bevorzugt, dass die Polymerverbindung (I) 30-70 Gew.-% des Blockcopolymeren vom ABA-Typ und 70-30 Gew.-% des Polyacetal-Copolymeren der Formel (4) umfasst.

#### **Polymerverbindung auf Polyolefinbasis**

Zu Polymerverbindungen auf Polyolefinbasis im Rahmen der Polymerverbindung (II) gehören beispielsweise Homopolymere

oder Copolymere (statistische, Block- oder Pfropfcopolymere) von  $\alpha$ -Olefinen, wie Ethylen, Propylen, Buten-1, Penten-1, 4-Methylpenten-1, Hexen-1, Hepten-1, Octen-1, Nonen-1, Decen-1, Undecen-1, Dodecen-1 und dergl., Copolymere (statistische, Block- oder Pfropfcopolymere) der vorerwähnten  $\alpha$ -Olefine und eines copolymerisierbaren Monomeren und dergl. Zu den copolymerisierbaren Monomeren gehören beispielsweise konjugierte Diene (Butadien, Isopren, Piperylen und dergl.), nicht-konjugierte Diene (1,4-Hexadien, Dicyclopentadien, 5-Ethyliden-2-norbornen, 2,5-Norbornadien und dergl.), (Meth)acrylsäure oder Derivate davon, wie Ester und dergl. (Methylmethacrylat und dergl.), (Meth)acrylnitril, aromatische Vinylmonomere (Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinyltoluol, p-tert.-Butylstyrol und dergl.), Vinylether (Vinylmethylether und dergl.) und Vinylester (Vinylacetat und dergl.).

Polymerverbindungen auf der Basis von modifizierten Polyolefinen lassen sich durch Pfropfpolymerisation von 100 Gew.-teilen der Polymerverbindung auf Polyolefinbasis mit 0,01 bis 10 Gew.-teilen einer ungesättigten Carbonsäure (Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Nadic-Säure und dergl.) oder einem Säureanhydrid davon erhalten und eignen sich zur Lösung der erfindungsgemäß gestellten Aufgabe.

#### **Polymerverbindungen auf Polyurethanbasis**

Bei Polymerverbindungen auf Polyurethanbasis handelt es sich um Polymerverbindungen mit Urethanbindungen in der Hauptkette. Hierzu gehören thermoplastische Polyurethane und dergl., die beispielsweise durch Umsetzung einer Polyisocyanatkomponente (z. B. Polyisocyanatkomponenten, wie aliphatische, alicyclische und aromatische Polyisocyanate und dergl.) mit einer Polyolkomponente (z. B. niedermolekulare Polyolkomponenten, wie aliphatische, alicyclische und aromatische Polyole und dergl. oder Polyetherdiol, Polyesterdiol, Polycarbonatdiol und dergl.) erhalten worden sind. Zur Herstellung eines Polyurethans kann ein Kettenerweiterungsmittel (z. B. ein Diol, Diamin und dergl.) verwendet werden. Ferner umfassen die Polymerverbindungen auf Polyurethanbasis auch Polyurethan-Elastomere. Die

Polymerverbindungen auf Polyurethanbasis können nicht nur eine kettenartige Struktur, sondern auch eine verzweigte Struktur aufweisen oder sie können vernetzt sein, sofern die thermoplastischen Eigenschaften erhalten bleiben. Unter diesen Polymerverbindungen auf Polyurethanbasis werden Polyurethane und Polyurethan-Elastomere und dergl., die durch Umsetzung einer Diisocyanat-Komponente mit einer Diol-Komponente gebildet werden, bevorzugt.

Zu Diisocyanat-Komponenten gehören beispielsweise aliphatische Diisocyanate (1,6-Hexamethyldiisocyanat und dergl.), alicyclische Diisocyanate (Isophorondiisocyanat und dergl.), aromatische Diisocyanate (2,4-Toluoldiisocyanat, 2,6-Toluoldiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und dergl.) und dergl. Die Diol-Komponente umfasst beispielsweise C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylendiole, Polyoxyalkylenglykole [z. B. Poly-(oxyethylen)-glykol, Poly-(oxypropylen)-glykol, Poly-(oxytetramethylen)-glykol oder Glykole dieser Copolymeren (z. B. Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Copolymeren und dergl.) und dergl.], Polyesterdiole und dergl.

#### **Polymerverbindungen auf Polyesterbasis**

Bei den Polymerverbindungen auf Polyesterbasis handelt es sich um Copolymerverbindungen mit mindestens einer Esterbindung in der Hauptkette. Zu Beispielen hierfür gehören Polyalkylenterephthalat (z. B. Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenterephthalate, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat und dergl.), Polyalkylennaphthalat (z. B. Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylennaphthalate, wie Polyethylennaphthalat, Polybutylennaphthalat und dergl.), Copolyester, die wiederkehrende Hauptstruktureinheiten von Alkylenterephthalat und/oder Alkylennaphthalat sowie auch Copolymer-Komponenten enthalten, die eine saure Komponente, die sich durch Ersatz von Teilen der Terephthalsäure und/oder Naphthalindicarbonsäure durch andere Dicarbonsäuren ergibt, und eine Diolkomponente, die sich durch Ersatz von Teilen des Alkylenglykols durch andere Diole ergibt, enthalten und dergl. (die Copolyester werden nachstehend einfach als "Copolymeren auf Polyesterbasis" bezeichnet), aromatische Polyester (z. B. Polyacrylat und dergl., die durch

Veresterung eines aromatischen Diols, wie Bisphenol A und dergl., und einer aromatischen Dicarbonsäure, wie Terephthalsäure, Iophthalsäure und dergl. gebildet worden sind). Die vorliegenden Polymerverbindungen auf Polyesterbasis umfassen auch Polyester-Elastomere und Flüssigkristall-Polyester.

Copolymere auf Polyesterbasis lassen sich durch Polykondensation einer Säurekomponente mit einem Gehalt an 99-50 Mol-% Terephthalsäure und/oder Naphthalindicarbonsäure und 1-50 Mol-% von Terephthalsäure und/oder Naphthalindicarbonsäure abweichenden anderen Dicarbonsäuren (z. B. aliphatischen Dicarbonsäuren, alicyclischen Dicarbonsäuren und aromatischen Dicarbonsäuren) und einer Diolkomponente [z. B. C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylendiole (Ethylenglykol, Trimethylenglykol, Propylenglykol und dergl.), Polyoxyalkylenglykole (Di-(oxyethylen)-glykol, Di-(oxypropylen)-glykol, Tri-(oxyethylen)-glykol und dergl.), alicyclische Glykole (1,1-Cyclohexandimethylol, 1,4-Cyclohexandimethylol, hydriertes Bisphenol A und dergl.), aromatische Diole (2,2-Bis-(4- $\beta$ -hydroxyethoxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4- $\beta$ -hydroxypropoxyphenyl)-propan und dergl.) und dergl.] erhalten.

Polyester-Elastomere umfassen Polyester-Blockcopolymere, z. B. Blockcopolymere, die ein hartes Segment, das aus Polyestereinheiten unter Einschluss von niedermolekularen Diolen besteht, und ein weiches Segment, das aus (Poly)-Estereinheiten unter Einschluss von Polyetherdiolen oder aliphatischen Polyesterdiolen besteht, umfassen. Bei bevorzugten Polyester-Elastomeren handelt es sich um Polyester-Elastomere, die Polyethylenterephthalat-, Polybutylenterephthalat-, Polybutenterephthalat- oder Polyethylennaphthalat-Einheiten als hartes Segment und Ester von Polyoxyethylenglykol oder Polyoxytetramethylenglykol mit einem Molekulargewicht von etwa 200 bis etwa 6000 und Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure als weiches Segment umfassen.

#### **Polymerverbindungen auf Polystyrolbasis**

Bei Polymerverbindungen auf Polystyrolbasis handelt es sich um Polymerverbindungen, die aus einem oder mehreren aromatischen Vinylmonomeren, wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, p-Methylstyrol, tert.-Butylstyrol, Chlormethylstyrol, Ethylstyrol und dergl., erhalten worden sind. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Styrol als monomerer Komponente. Ferner kann es sich bei den Polymerverbindungen auf Polystyrolbasis um Copolymere einer mit den vorerwähnten aromatischen Vinylmonomeren copolymerisierbaren Komponenten handeln. Zu copolymerisierbaren Komponenten gehören beispielsweise Elastomere und dergl. neben copolymerisierbaren ungesättigten Monomeren. Zu copolymerisierbaren ungesättigten Monomeren gehören beispielsweise (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylsäureester, Monomere auf der Basis von Maleinimid, Diene (z. B. Butadien, Isopren und dergl.), Olefine (z. B. Ethylen, Propylen, Buten und dergl.) und dergl. Elastomere umfassen beispielsweise Polybutadien, Polyisopren, Ethylen-Propylen-Kautschuk, Acrylkautschuk, Halogenpolyolefine, wie Chlorpolystyrol und dergl., und ähnliche Produkte sowie Hydrierungsprodukte davon. Es können jeweils ein oder mehr der copolymerisierbaren, ungesättigten Monomeren und Elastomeren verwendet werden. Insbesondere ist es bevorzugt, Elastomere auf Polystyrolbasis zu verwenden, die bestehen aus einem Block (a), der aromatische Vinylmonomere umfasst, und einem Block (b), der Isopren oder Isopren-Butadien umfasst und einen Anteil an Vinylbindungen (worunter der Anteil an 3,4-Bindungen und 1,2-Bindungen im Fall von Isopren und der Anteil an 1,2-Bindungen im Fall von Butadien zu verstehen ist) von 20 Mol-% oder mehr und vorzugsweise von 40 Mol-% oder mehr aufweist (wobei das Zahlenmittel des Molekulargewichts des Blocks (a) vorzugsweise 2500 oder mehr beträgt). Insbesondere ist es bevorzugt, dass der Block (a), der aromatische Vinylmonomere umfasst, aus zwei oder mehr aromatischen Vinyl-Monomerkomponenten besteht (z. B. ein Triblockcopolymeres vom aba-Typ, das aus unterschiedlichen aromatischen Vinyl-Monomerkomponenten besteht).



**Polymerverbindungen auf Polyacrylbasis**

Bei Polymerverbindungen auf Polyacrylbasis handelt es sich um Polymerverbindungen, die (Meth)acrylsäureester als wiederkehrende Struktureinheiten umfassen. Die vorliegenden Polymerverbindungen auf Polyacrylbasis umfassen Polymere, die durch Copolymerisation mit einem Monomeren, wie Vinylverbindungen, Dienverbindungen und dergl., z. B. Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Acrylnitril, Butadien, Ethylenchlorid, Styrol und dergl., erhalten worden sind; sofern die Eigenschaften der Polymerverbindung nicht beeinträchtigt sind.

**Polymerverbindungen auf Polyamidbasis**

Die Polymerverbindungen auf Polyamidbasis umfassen beispielsweise Polymerverbindungen, die hergestellt worden sind aus einer Diamin-Komponente, wie 2,5-Dimethylhexamethyldiamin, 2,2,4-Trimethylhexamethyldiamin, 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin und dergl., und einer dibasischen Säure, wie Phthalsäure, Isophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Diphensäure, Naphthalindicarbonsäure und dergl. Ferner können Blockcopolymere, wie Poly-2,5-Dimethylhexamethylen-Isophthalamid-Polyethylenglykol-Blockcopolymere, Poly-2,5-Dimethylhexamethylen-Isophthalamid-Polytetramethylenglykol-Blockcopolymere, 2,2,4-Trimethylhexamethylen-Naphthalindicarbamid-Polytetramethylenglykol-Blockcopolymere und dergl. als Polymerverbindungen auf Polyamidbasis verwendet werden.

Insbesondere lässt sich eine Polyacetalharzzusammensetzung, die ganz besonders den erfindungsgemäß geforderten Eigenschaften entspricht, erhalten, indem man 0,1 bis 6 Gew.-teile eines flüssigen statistischen Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymeren (Ethyleneinheiten: 10-70 Mol-%; und  $\alpha$ -Olefineinheiten: 30-90 Mol-%) mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 500-10 000 als Polymerverbindung (II) verwendet. In Formkörpern, die sich aus der vorerwähnten Zusammensetzung ergeben, werden an keiner der Formkörperoberflächen Ablösungserscheinungen

beobachtet und die Abriebbeständigkeit der Formkörper lässt sich wesentlich stärker verbessern.

Eine Polyacetalharzzusammensetzung, die Formkörper ergibt, die frei von Ablösungserscheinungen sind und sich durch ihre Dauerschlagfestigkeit auszeichnen (wobei sie die erfindungsgemäß erforderlichen Eigenschaften erfüllen) lässt sich erhalten, indem man als Polymerverbindung (II) 5 bis 200 Gew.-teile und vorzugsweise 10 bis 150 Gew.-teile eines  $\alpha$ -Olefin-Copolymeren, das durch Modifikation einer Polymerverbindung auf  $\alpha$ -Olefinbasis mit einer ungesättigten Carbonsäure (Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Nadicsäure und dergl.) oder einem Säureanhydrid davon erhalten worden ist, und insbesondere eines  $\alpha$ -Olefin-Copolymeren, das durch Pfropfcopolymerisation einer Polymerverbindung auf  $\alpha$ -Olefinbasis (Copolymeres aus Ethylen und mindestens einem  $\alpha$ -Olefin mit 3-20 Kohlenstoffatomen) mit 0,01 bis 10 Gew.-teilen einer ungesättigten Carbonsäure (Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Nadic-Säure und dergl.) oder einem Säureanhydrid davon erhalten worden ist, verwendet. Somit kann im Fall der Formung von Zahnrädern ein Bruch der Zähne aufgrund einer Kollision zwischen Zahnrädern verhindert werden, was eine längere Lebensdauer der Zahnräder gewährleistet.

Ferner lässt sich eine Polyacetalharzzusammensetzung erhalten, die Formkörper ergibt, die frei von Ablöseerscheinungen sind und sich durch eine kontrollierbare Vibration (insbesondere eine Verringerung von Hammerschlaggeräuschen) auszeichnen, wobei sie die erfindungsgemäß erforderlichen Eigenschaften erfüllen, indem man als Polymerverbindung (II) 1 bis 100 Gew.-teile und vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-teile einer Polymerverbindung auf Polystyrolbasis verwendet, die besteht aus einem Block (a), der Styrol-Monomere umfasst, und einem Block (b), der Isopren oder Isopren-Butadien umfasst und einen Anteil an Vinylbindungen (was den Anteil an 3,4-Bindungen und 1,2-Bindungen im Fall von Isopren und den Anteil an 1,2-Bindungen im Fall von Butadien bedeutet) von 20 Mol-% oder mehr und vorzugsweise von 40 Mol-% oder mehr aufweist. Von einer

derartigen Polyacetalharzzusammensetzung lässt sich die Bildung von geräuscharmen Zahnrädern erwarten.

Das vorliegende Blockcopolymer vom ABA-Typ zeichnet sich durch seine Haftfähigkeit an anorganischen Füllstoffen, wie Glasfasern und dergl., aus, so dass Nachteile in Bezug auf ein Herauslösen von anorganischen Füllstoffen und dergl. nicht auftreten. Somit ergibt eine Polyacetalharzzusammensetzung, die 100 Gew.-teile der vorerwähnten Polymerverbindung (I) und 1 bis 100 Gew.-teile eines anorganischen Füllstoffes umfasst, ein Zahnradmateriale, mit dem die mechanische Festigkeit verbessert werden kann und eine hohe Belastbarkeit von Zahnrädern gewährleistet werden kann, wobei die erfindungsgemäß erforderlichen Eigenschaften erzielt werden. Von Zahnradmateriale, die aus einer derartigen Polyacetalharzzusammensetzung erhalten worden sind, lässt sich eine Eignung als Material für Zahnräder, die mit metallischen Zahnrädern ineinander greifen, erwarten.

Es können ein oder mehr anorganische Füllstoffe verwendet werden. Zu anorganischen Füllstoffen gehören beispielsweise Glasfasern (durchschnittlicher Faserdurchmesser: 2-30  $\mu\text{m}$ ; es können insbesondere gehackte Stränge von 3-10 mm Länge, mittellange Fasern von 30-1000  $\mu\text{m}$  Länge und Rovings verwendet werden), Kohlenstofffasern (durchschnittlicher Faserdurchmesser: 2-20  $\mu\text{m}$ ; es können insbesondere gehackte Stränge von 3-10 mm Länge, mittellange Fasern von 30-1000  $\mu\text{m}$  Länge und Rovings verwendet werden), Glasperlen (durchschnittliche Teilchengröße: 5-500  $\mu\text{m}$ ), Talcum (durchschnittliche Teilchengröße: 5-500  $\mu\text{m}$ ), Wollastonit (granulatförmige oder nadelförmige Typen mit einem Volumenmittel der Teilchengröße von 0,5-50  $\mu\text{m}$  oder beide Typen zusammen können verwendet werden), Hydrotalcit und dergl. Die Oberfläche der anorganischen Füllstoffe kann mit bekannten Schlichtemitteln (z. B. Urethan-Schlichtemittel, Olefin-Schlichtemittel, Epoxy-Schlichtemittel und dergl.) oder einem Oberflächenbehandlungsmittel (z. B. vom Silantyp, Titanattyp, Aluminiumtyp, Zirkoniumtyp und dergl.) behandelt werden.

Ferner kann auch eine Polyacetalharzzusammensetzung, die 100 Gew.-teile der vorerwähnten Polymerverbindung (I), 1 bis 100 Gew.-teile des vorerwähnten anorganischen Füllstoffes und 1 bis 20 Gew.-teile der vorerwähnten Polymerverbindung (II), vorzugsweise eine Polymerverbindung auf Polyolefinbasis, umfasst, die erfindungsgemäß geforderten Eigenschaften aufweisen.

Nachstehend werden Additive beschrieben, die zusätzlich der vorliegenden Polyacetalharzzusammensetzung zugefügt werden können.

Eine Polyacetalharzzusammensetzung, die die erfindungsgemäß geforderten Eigenschaften aufweist, lässt sich auch erhalten, indem man 100 Gew.-teile der vorerwähnten Polymerverbindung (I) mit 0,01 bis 0,2 Gew.-teilen (Gesamtsumme) von mindestens zwei Calciumdifettsäuresalzen (12-22 Kohlenstoffatome) und/oder 0,01 bis 0,9 Gew.-teilen (Gesamtsumme) von mindestens zwei Difettsäureestern (12-22 Kohlenstoffatome), die Fettsäuren und Ethylenglykol umfassen, versetzt.

Das vorliegende Blockcopolymere vom ABA-Typ oder eine Polyacetalharzzusammensetzung können erforderlichenfalls mit von den vorerwähnten Additiven abweichenden Additiven versetzt werden, wozu beispielsweise gehören:

Antioxidationsmittel auf der Basis sterisch gehinderter Phenole, Lichtschutzmittel auf der Basis sterisch gehinderter Amine, UV-Absorber auf der Basis von Benzotriazol, Formaldehyd-Abfangmittel, wie Polyamide, Melamin, Melaminderivate, Poly-p-Alanin-Copolymere, Polyacrylamid und dergl., Pigmente wie Titanoxid, Ruß, Chinacridin, Eisenoxid, Titangelb, Phthalocyanin, Aluminiumpulver und dergl., Kristall-Nukleisierungsmittel, wie Bornitrid und dergl., feste Gleitmittel, wie Graphit, Molybdändisulfit, gepropftes Polyethylen, PTFE und dergl., Formtrennmittel, wie Ethylen-bisfettsäureamid und dergl., antistatisch ausrüstende Mittel, wie Polyethylenglykol, elektrisch leitender Ruß und dergl. und ähnliche Mittel. Insbesondere ist es bevorzugt, 100 Gew.-teile des Blockcopolymeren oder der Zusammensetzung mit 0,1 bis 1,0 Gew.-teilen Triethylenglykol-bis-[3-(3-tert.-butyl-5-

methy1-4-hydroxyphenyl)-propionat] als Antioxi dationsmittel zu versetzen.

### **Formkörper**

Nachstehend werden Formkörper, die aus den vorliegenden Blockcopolymeren vom ABA-Typ oder Polyacetalharzzusammensetzungen hergestellt worden sind, beschrieben.

Die vorliegenden Formkörper lassen sich durch Formgebungsverfahren, wie Spritzgießverfahren, Heißkanal-Spritzgießverfahren, Outsert-Formgebungsverfahren, Insert-Formgebungsverfahren, Blasformgebungsverfahren, Hochfrequenz-Heizwerkzeug-Spritzgießverfahren, Pressverfahren, Aufblas-Formgebungsverfahren, Extrusions-Formgebungsverfahren oder Verfahren unter spanabhebender Bearbeitung von Extrusionsformkörpern und dergl. erhalten. Um die erfindungsgemäß erforderlichen Eigenschaften zu erzielen, werden durch Spritzgießen hergestellte Formkörper bevorzugt.

Bei den vorliegenden Formkörpern handelt es sich vorzugsweise um Zahnräder mit einem großen Durchmesser, die einen Wälzkreisdurchmesser von 60 mm oder mehr aufweisen, und insbesondere um Zahnräder mit einem großen Durchmesser, die einen Wälzkreisdurchmesser von 100 mm oder mehr aufweisen. Diese Zahnräder werden durch Formgebung der vorliegenden Blockcopolymeren vom ABA-Typ oder der vorliegenden Polyacetalharzzusammensetzungen erhalten.

Bei besonders bevorzugten Formkörpern handelt es sich um Zahnräder mit einem großen Durchmesser, die einen Wälzkreisdurchmesser von 60 mm oder mehr oder insbesondere von 100 mm oder mehr aufweisen, für Drucker oder Kopierer, die durch Spritzgießen erhalten worden sind.

Die vorliegenden Formkörper können gegebenenfalls mit einem Dekor versehen werden, beispielsweise durch Lasermarkierung, Heißprägung, Beschichten, Bedrucken, Plattieren und dergl., oder sie können Nachbehandlungen unterzogen werden, beispielsweise durch Schweißen, Kleben, Tempern und dergl.

Die vorliegenden Blockcopolymeren vom ABA-Typ oder Polyacetalharzzusammensetzungen lassen sich nicht nur als

Materialien für Zahnräder mit einem großen Durchmesser verwenden, sondern auch als Materialien für Gleitteile, für die üblicherweise Polyacetalharze eingesetzt werden, z. B. Materialien für verschiedene Gleitteile in Büroautomatisationsmaschinen, typischerweise Druckern und Kopierern, Videovorrichtungen, typischerweise VTR und Videofilmeinrichtungen, Musik-, Bild- oder Informationseinrichtungen, typischerweise Kassettenspielergeräte, LD-, MD-, CD-Geräte, einschließlich CD-ROM, CD-R und CD-RW), DVD-Geräte (einschließlich DVD-ROM, DVD-R, DVD-RAM und DVD-Audio), Navigationssysteme und tragbare Personalcomputer, Kommunikationseinrichtungen, typischerweise mobile Telefone und Faksimilegeräte, Innen- und Außenbauteile für Kraftfahrzeuge, gewerbliche Kleingeräte, typischerweise Einwegkameras, Spielzeug, Befestigungselemente, Fördervorrichtungen, Ketten, Schnallen, Bürogeräte, Haushaltsgeräte und dergl.

Typische Teile sind Zahnräder (nicht mit großen Durchmessern), Nocken, Zahnradnocken (gear cams), Gleitteile, Hebel, Tastenstangen (key stems), Tastenköpfe (key tops), Klinkenräder, Walzen, Arme, Lenkräder, Knöpfe, Schwungräder, Kupplungen, Gelenke, Wellen, Wellenlager, Führungsrollen, Seitenplatten, Kunstharzteile von Chassis-Außenteilen, Chassis, Schalenelemente, Griffe für Innenanwendungen, Griffe für Außenanwendungen, Schalter, durchgehende Anker (through-anchors), Zungen (tongues), Wählscheiben und dergl.

#### **Beispiele**

Nachstehend wird die Erfindung anhand von Beispielen, die jedoch die Erfindung nicht beschränken sollen, beschrieben. In den Beispielen und Vergleichsbeispielen werden folgende Ausdrücke und Testverfahren herangezogen:

##### **1. Bestimmung der Molekulargewichtswerte der**

##### **Blockcopolymeren vom ABA-Typ und der Polyacetal-Copolymeren**

Die Werte für das Zahlenmittel des Molekulargewichts der Blockcopolymeren vom ABA-Typ und der Polyacetal-Copolymeren wurden mit einem Gelpermeationschromatographiergerät (HLC-8120) der Fa. Tosoh Corp. mit zwei 30 cm hohen Säulen (HFIP806) der Fa. Showa Denko K.K. unter Verwendung von HFIP

als Träger und PMMA der Fa. Polymer Laboratories als Standardprobe unter folgenden Bedingungen bestimmt: 40 °C und Fließgeschwindigkeit 0,5 ml/min.

## **2. Identifizierung von Blockcopolymeren vom ABA-Typ und von Polyacetal-Copolymeren**

(1) Die quantitative Bestimmung von Alkylenglykol, das aus dem cyclischen Formal (oder cyclischen Ether) in den Blockcopolymeren vom ABA-Typ oder von Polyacetal-Copolymeren stammt, wurde folgendermaßen durchgeführt:

Zunächst wurden das Polymere und 1 N Salzsäure in einer Druckflasche vorgelegt und 2 Stunden auf 130 °C erwärmt, wodurch das Blockcopolymere vom ABA-Typ oder das Polyacetal-Copolymere hydrolysiert wurden und eine aus dem cyclischen Formal (oder cyclischen Ether) stammende Alkylenglykol-Komponente erhalten wurde. Im Fall des Blockcopolymeren vom ABA-Typ lag nach der Hydrolyse ein hydroxyalkyliertes, hydriertes Polybutadien vor. Das hydroxyalkylierte, hydrierte Polybutadien lag als von der wässrigen Lösung getrennte Phase vor. Die in der wässrigen Lösung als Folge der Hydrolyse vorhandene Alkylenglykol-Komponente wurde quantitativ gaschromatographisch bestimmt.

(2) Das hydroxyalkylierte, hydrierte Polybutadien, das infolge der Hydrolyse des Blockcopolymeren vom ABA-Typ in einer von der wässrigen Lösung getrennten Phase vorlag, wurde durch Extraktion von der nach der Hydrolyse erhaltenen wässrigen Lösung getrennt. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts des durch Extraktion abgetrennten hydroxyalkylierten, hydrierten Polybutadiens wurde mit einem GPC-Gerät (150 C) der Fa. Waters unter Verwendung von 1,2,4-Trichlorbenzol als Träger bei 140 °C bestimmt.

(3) Das Zahlenmittel des Molekulargewichts des Blockcopolymeren vom ABA-Typ und des Polyacetal-Copolymeren wurde mit einem GPC-Gerät (HLC-8120 der Fa. Tosoh Corp.) mit zwei 30 cm hohen Säulen (HFIP806 der Fa. Showa Denko K.K.) unter Verwendung von HFIP als Träger und PMMA der Fa. Polymer Laboratories als Standard unter folgenden Bedingungen bestimmt: 40 °C und Fließgeschwindigkeit 0,5 ml/min.

(4) Die Monomierzusammensetzungen, die das Blockcopolymere vom ABA-Typ und das Polyacetal-Copolymere bildeten, wurden gemäß den vorstehenden Angaben (1), (2) und (3) identifiziert.

### **3. Messung der Kristallisationszeit**

5 mg-Proben (Blockcopolymeres vom ABA-Typ, Polyacetal-Copolymeres und Polyacetalharzzusammensetzung) wurden mit 320 °C/min auf 200 °C erwärmt, 2 Stunden bei 200 °C belassen und mit 80 °C/min auf 150 °C abgekühlt. Die Zeitspanne (sec), die von dem Zeitpunkt, bei dem die Probenhaltertemperatur 150 °C erreichte, bis zu dem Zeitpunkt verstrich, bei dem ein exothermer Peak aufgrund der Kristallisation der Polyoxymethylenkette mit einem Differenzialscanningcalorimeter festgestellt wurde, wurde gemessen und als Kristallisationszeit herangezogen.

### **4. Zahnrad-Formgebung**

#### **1) Art der Zahnräder**

##### **Zahnräder (I)**

Stirnräder mit folgenden Merkmalen:

Wälzkreisdurchmesser: 60 mm, Modul: 1, Zähnezahl: 60, Eingriffswinkel: 20°, Zahnbreite: 5 mm, Bahndicke (web thickness): 2 mm, Drehwinkel: 0°, Angussstege: 3 Angussstege an der Bahn (die Angussstege befinden sich in einem Winkelabstand von jeweils 120° und Angussgröße: 1,2 mm), Gewicht: etwa 10 g.

##### **Zahnräder (II)**

Stirnräder mit folgenden Merkmalen:

Wälzkreisdurchmesser: 100 mm, Modul: 1, Zähnezahl: 100, Eingriffswinkel: 20°, Zahnbreite: 15 mm, Bahndicke (web thickness): 2 mm, Drehwinkel: 0°, Angussstege: 8 Angussstege an der Bahn (die Angussstege befinden sich in einem Winkelabstand von jeweils 45° und Angussgröße: 1,2 mm), Gewicht: etwa 51 g.

#### **2) Formgebungsbedingungen**

Die Formgebung wurde mit einer Spritzgießmaschine (Modell SG50 der Fa. Sumitomo Heavy Industries, Ltd.) unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Zylindertemperatur: 180-195 °C, Formtemperatur: 80 °C, Spritzgeschwindigkeit: 50-



60 %, Spritzdruck: 60-70 %, Spritzzeit: 10 sec und Abkühlzeit: 15 sec. Ferner wurde die Formgebung der Zahnräder (I) unter Einhaltung eines Zahnradgewichts von jeweils 10 g und der Zahnräder (II) unter Einhaltung eines Gewichts von jeweils 51 g durchgeführt.

#### 5. Bestimmung der runden Beschaffenheit der Zahnräder

Der äußere Umfang der geformten Zahnräder wurde mit einem zylinderförmigen Messgerät zur Bestimmung der runden Beschaffenheit (Modell: Round Test RA-400 der Fa. Mitsutoyo K.K.) vermessen. Fehler wurden in  $\mu\text{m}$  nach dem LSC-Verfahren ermittelt (ein Verfahren, bei dem die Differenz des Radius zwischen einem Umkreis und einem Inkreis in koaxialem Kontakt mit einem Kreis, dessen Summe der Fehlerquadrate ein Minimum darstellte, nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate betrachtet wurde). Der Gesamtfehler ( $\mu\text{m}$ ) des Zahnrads wurde als runde Beschaffenheit definiert. Je kleiner der Zahlenwert ist, desto ausgeprägter ist die runde Beschaffenheit.

#### 6. Bestimmung der Zahnrad-Maßhaltigkeit

Anstelle der Messung von Veränderungen der Zahnradabmessungen nach mehrmonatigem Stehenlassen bei 23 °C wurden die Zahnräder nach der Formgebung bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit 24 Stunden stehengelassen. Im Fall der Zahnräder (I) wurden die Durchmesser zwischen den Zahnspitzenenden in der Verbindungslinie zwischen dem Anguss mit der Schweißstelle gemessen, während im Fall der Zahnräder (II) die Durchmesser zwischen den Zahnspitzenenden in der Linie zwischen gegenüberliegenden Angussstellen gemessen wurden.

Anschließend wurden die Zahnräder 4 Stunden bei 70 °C getempert und 20 Stunden bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit stehengelassen. Die Durchmesser zwischen den Zahnspitzenenden der Zahnräder (I) und (II) wurden erneut auf die vorstehend angegebene Weise gemessen, wodurch man Abmessungsdifferenzen vor und nach dem Tempern in  $\mu\text{m}$  erhielt (wobei die Schrumpfungstendenz mit einem + versehen wurde). Je geringer der Zahlenwert ist, desto ausgeprägter ist die Maßhaltigkeit.

#### 7. Bestimmung der Zahnrad-Dauerhaftigkeit

Es wurde das Zahnrad-Dauerhaftigkeitstestgerät der Fa. Toshiba Corp. verwendet. Ein Zahnrad (mit der gleichen Gestalt und auf die gleiche Weise geformt wie im vorstehenden Abschnitt 4) aus Tenac C4520, einem handelsüblichen Polyacetal-Copolymeren, wurde an der treibenden Seite eingesetzt, während ein auf die gleiche Weise wie im vorstehenden Abschnitt 4 geformtes Zahnrad, das bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit belassen worden war, auf der angetriebenen Seite eingesetzt wurde. Das Testgerät wurde für 168 Stunden bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit in Betrieb genommen, wobei die Umdrehungsgeschwindigkeit am Wälzkreis auf 0,5 m/s und ein Drehmoment von 4,5 kp-cm eingestellt wurden. Der Gewichtsverlust (mg) beider Zahnräder auf der treibenden Seite und der angetriebenen Seite wurde als Abriebmenge gemessen. Je geringer der Zahlenwert ist, desto ausgezeichneter ist die Zahnrad-Dauerhaftigkeit. Sofern Zähne vor Ablauf von 168 Stunden unter diesen Testbedingungen brachen, so dass kein kontinuierlicher Dauerhaftigkeitstest durchgeführt wurde, wurde die Beurteilung "Zahnbruch" vergeben.

**Blockcopolymeres vom ABA-Typ und Polyacetal-Copolymeres  
Blockcopolymeres 1 und Polyacetal-Copolymere 1 und 2  
Polymerisationsverfahren**

Eine kontinuierliche Polymerisationsvorrichtung vom biaxialen Schaufeltyp mit einem Mantel, durch das ein Heizmedium geleitet werden konnte, wurde auf 80 °C erwärmt. Die folgenden Ausgangsmaterialien (1)-(3) und ein Katalysator (4) wurden zur Durchführung der Polymerisation kontinuierlich eingespeist.

(1) Trioxan: 133 Mol/h

(2) 1,3-Dioxolan: 3,5 Mol/h

[Gehalt an 2-Methyl-1,3-dioxolan: 50 ppm, Gehalt an Peroxid: 1,2 Gew.-ppm, angegeben als Wasserstoffperoxid, im Gemisch mit 200 ppm sterisch gehindertem Phenol und mit einem Gehalt an Tetrakis-[methylen-3-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenylpropionat)]-methan].

(3) Hydriertes Polybutadien, das an beiden Enden hydroxyethyliert war: 0,1 Mol/h

[In flüssigem Zustand und hergestellt durch Polymerisation von Butadien in Gegenwart von Natrium als Katalysator, wodurch man Polybutadien mit einem Gehalt an 1,2-Bindungen von 80 Mol-% und einem Gehalt an 1,4-Bindungen von 20 Mol-% (identifiziert durch <sup>1</sup>H-NMR) erhielt, wobei die 1,4-Bindungen statistisch in Bezug zu den 1,2-Bindungen verteilt waren (sofern nachstehend Polybutadien erwähnt wird, handelt es sich um die gleiche Struktur, sofern nichts anderes angegeben ist). Anschließend wurden beide Enden des Polybutadiens durch Ethylenoxid hydroxyalkyliert, wonach sich eine Hydrierung anschloss];

- Zahlenmittel des Molekulargewichts: 2390
- Molekulargewichtsverteilung (Mw/Mn): 1,5
- Iodzahl: 18 g - I<sub>2</sub>/100 g.

(4) Katalysator (Bortrifluorid-di-n-butylether, gelöst in Cyclohexan):  $5 \times 10^{-5}$  Mol pro 1 Mol Trioxan.

Die aus der Polymerisationsvorrichtung ausgetragenen Polymeren wurden in eine 1%ige wässrige Triethylaminlösung gebracht, um den Polymerisationskatalysator vollständig zu deaktivieren. Anschließend wurden die Polymeren abfiltriert, mit Aceton gewaschen und in einem auf 60 °C eingestellten Vakuumtrockenschrank getrocknet (dieses Polymerisationsverfahren wird nachstehend als "Polymerisationsverfahren 1" bezeichnet).

#### Identifizierung der Polymeren

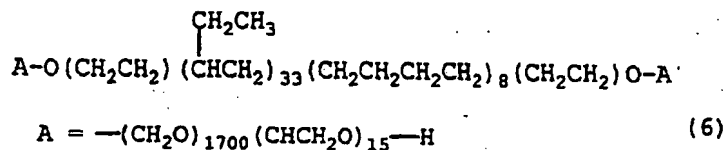
Die getrockneten Polymeren wurden in HFIP gelöst. Anschließend wurde Cyclohexan zugegeben, um die Polymeren auszufällen. Die durch Destillation sämtlicher ausgefällten Polymeren erhaltenen Rückstände und das abgetrennte Filtrat wurden mit einer GPC-Anlage (150c, Produkt der Fa. Waters, unter Verwendung von 1,2,4-Trichlorbenzol als Träger) bei 140 °C analysiert, wobei aber kein flüssiges, hydroxyethyliertes, hydriertes Polybutadien nachgewiesen wurde. Somit wurde gefunden, dass das gesamte flüssige, hydroxyethylierte, hydrierte Polybutadien während der Polymerisation als Kettenübertragungsmittel gewirkt hatte.

Anschließend wurden die getrockneten Polymeren 30 Minuten unter einer Stickstoffatmosphäre auf 190 °C erwärmt.

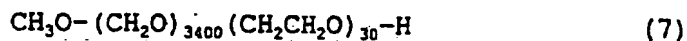
Der während der Entfernung der instabilen terminalen Gruppen der Polymeren entwickelte Formaldehyd wurde quantitativ bestimmt. Zum Vergleich wurden Polymere auf die gleiche Weise wie beim vorerwähnten Polymerisationsverfahren 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass anstelle des hydrierten, an beiden Enden hydroxyethylierten Polybutadiens eine äquimolare Menge Methanol verwendet wurde. Die Entfernung der instabilen terminalen Ketten der erhaltenen Polymeren wurde gleichermaßen durchgeführt, um den erzeugten Formaldehyd quantitativ zu bestimmen. Die durch Polymerisation unter Verwendung des an beiden Enden hydroxyethylierten Polybutadiens erhaltenen Polymeren erzeugten Formaldehyd in der 1,98-fachen Menge (2-fache Menge innerhalb des Messfehlerbereiches) im Vergleich zu der Menge, die aus den durch Polymerisation unter Verwendung einer äquimolaren Menge an Methanol erhaltenen Polymeren gebildet wurde. Aus dieser Tatsache ist ersichtlich, dass die gemäß dem vorerwähnten Polymerisationsverfahren 1 erhaltenen Polymeren nicht den AB-Typ aufwiesen, sondern dass es sich um ein Blockcopolymeres vom ABA-Typ handelte.

Ferner wurde das Zahlenmittel des Molekulargewichts der getrockneten Polymeren durch GPC identifiziert. Eine Analyse der Monomerzusammensetzung wurde durch das Verfahren unter Zersetzung mit Salzsäure durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass die Polymeren eine Polymerstruktur vom ABA-Typ aufwiesen, wie sie in der nachstehenden Formel (6) gezeigt ist. Die folgenden Formeln (6) und (7) bis (25) zeigen die Anteile von  $(\text{CH}_2\text{O})$ -Einheiten und  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ -Einheiten, die jeweils die Segmente A bilden (angegeben jeweils als Mol) und die Anteile an  $(\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{HCH}_2)$ -Einheiten und  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$ -Einheiten, die das Segment B bilden (jeweils in Mol). Sie zeigen aber nicht den Bindungszustand der jeweiligen Einheiten in den Segmenten A und im Segment B. Dies bedeutet, dass die Formel (6) die Anwesenheit von 1700 Mol  $(\text{CH}_2\text{O})$ -Einheiten und 15 Mol  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ -Einheiten, die jeweils die Segmente A bilden, und die Anwesenheit von 33 Mol  $(\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{HCH}_2)$ -Einheiten und 8 Mol  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$ -Einheiten, die das Segment B bilden, zeigt. Ferner zeigen die folgenden

Formeln (6) und (7) bis (25) in keinem Fall die Anwesenheit von  $(\text{CH}_2\text{O})$ -Einheiten und  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ -Einheiten, die jeweils die Segmente A bilden, als Blöcke in der Polymerkette und in keinem Fall die Anwesenheit von  $(\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{HCH}_2)$ -Einheiten und  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$ -Einheiten, die das Segment B bilden.



Die Struktur der auf die gleiche Weise wie beim vorstehenden Polymerisationsverfahren 1, mit der Ausnahme, dass Methanol als Kettenübertragungsmittel verwendet wurde, hergestellten Polymeren wird durch die folgende Formel (7)



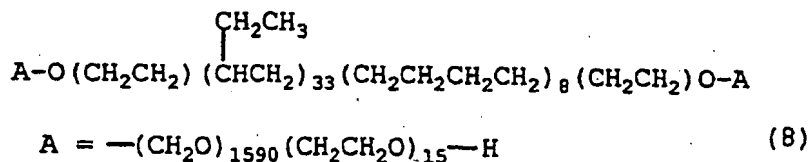
wiedergegeben:

**Terminale Stabilisierungsbehandlung von Blockcopolymeren vom ABA-Typ**

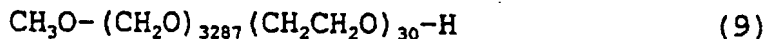
100 Gew.-teile des durch die vorstehende Formel (6) wiedergegebenen Blockcopolymeren wurden in Kontakt mit 2 Gew.-teilen Wasser als terminales Stabilisierungsmittel und 1 Gew.-teil Triethylamin als basische Verbindung gebracht, wonach sich ein Schmelzknetvorgang anschloss. Dadurch wurden die Hydroxyoxymethylenketten als instabile terminale Ketten hydrolysiert und stabilisiert. Bei der terminalen Stabilisierung wurde das durch die vorstehende Formel (6) wiedergegebene Blockcopolymere in einen belüfteten biaxialen Extruder, der auf 200 °C eingestellt war, eingespeist, um den Schmelzknetvorgang durchzuführen. Anschließend wurden Wasser und Triethylamin kontinuierlich an einer Stelle unmittelbar vor der terminalen Stabilisierungszone des Extruders eingespeist, um den Knetvorgang mit dem Blockcopolymeren durchzuführen. Sodann wurden Formaldehyd, Wasser und

Triethylamin in der Entgasungszone entfernt, um die terminale Stabilisierung des Blockcopolymeren durchzuführen. Die Entgasung wurde unter Einstellung eines Vakuumgrads im Entlüftungsabschnitt in der Entgasungszone auf 4 kPa durchgeführt. Das Blockcopolymer wurde in Form von Strängen durch die Werkzeuge des Extruders extrudiert und sodann pelletisiert (dieses terminale Stabilisierungsverfahren wird nachstehend als "terminale Stabilisierungsbehandlung 1" bezeichnet).

Die Strukturanalyse des durch das vorerwähnte Verfahren terminal stabilisierten Blockcopolymeren ergab, dass es die durch die folgende Formel (8) wiedergegebene Struktur aufwies. Somit wurde gefunden, dass die Oxymethylen-Einheiten der Segmente A im durch die Formel (6) wiedergegebenen Blockcopolymeren jeweils durchschnittlich in einem Anteil von 110 Mol hydrolysiert und entfernt (terminal stabilisiert) wurden.



Das durch Polymerisation bei der Kettenübertragung mit Methanol erhaltene Copolymer der Formel (7) wurde ebenfalls auf die gleiche Weise wie bei der terminalen Stabilisierungsbehandlung 1 einer terminalen Stabilisierung unterzogen. Die Strukturanalyse ergab die durch die folgende Formel (9) wiedergegebene Struktur. Dies bedeutet, dass 113 Mol Oxymethylen hydrolysiert und entfernt wurden.



Auf diese Weise wurden 110 x 2 Mol Oxymethylen-Einheiten aus dem Blockcopolymeren der Formel (6) durch die terminale Stabilisierungsbehandlung zu Formaldehyd zersetzt und 113 Mol Oxymethylen-Einheiten aus dem Copolymeren der Formel (7) wurden zu Formaldehyd zersetzt. Ihr Verhältnis betrug 220/113 = 1,95, was in guter Übereinstimmung mit dem vorerwähnten

Ergebnis (Faktor 1,98) der Menge des durch Erwärmen der Polymeren in einer Stickstoffatmosphäre erzeugten Formaldehyds steht.

#### **Herstellung des Blockcopolymeren 1 und der Copolymeren 1 und 2**

100 Gew.-teile des auf diese Weise erhaltenen Blockcopolymeren vom Typ ABA der Formel (8) wurden mit 0,3 Gew.-teilen Triethylenglykol-bis-3-(3-tert.-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl)-propionat als Antioxidationsmittel und 0,05 Gew.-teilen Nylon 6-6, das auf eine durchschnittliche Teilchengröße von 4 µm pulverisiert war, vermischt und sodann wieder mit dem vorerwähnten biaxialen Extruder einem Schmelzknethvorgang unterworfen, wodurch man eine Blockcopolymerzusammensetzung (nachstehend als "Blockcopolymeres 1" bezeichnet) erhielt.

Ferner wurde das durch Polymerisation unter Verwendung von Methanol als Kettenübertragungsmittel erhaltene Copolymere der Formel (9) auf die gleiche Weise wie im Fall des Blockcopolymeren 1 mit dem Antioxidationsmittel und Nylon 6-6 vermischt, wonach sich ein Schmelzknethvorgang anschloss. Man erhielt eine Copolymerzusammensetzung (nachstehend als "Copolymeres 1" bezeichnet).

Außerdem wurde ein auf die gleiche Weise wie beim vorstehenden Polymerisationsverfahren 1 hergestelltes Copolymeres (mit der Ausnahme, dass Methylal  $[(CH_3O)_2CH_2]$  als Kettenübertragungsmittel anstelle des an beiden Enden hydroxyethylierten hydrierten Polybutadiens verwendet wurde) hergestellt, wonach eine terminale Stabilisierung des Polymeren auf die gleiche Weise wie bei der terminalen Stabilisierungsbehandlung 1 durchgeführt wurde. Das erhaltene Copolymere wurde auf die gleiche Weise wie im Fall des Blockcopolymeren 1 mit dem Antioxidationsmittel und mit Nylon 6-6 versetzt, wonach sich ein Schmelzknethvorgang anschloss. Auf diese Weise erhielt man eine Copolymerzusammensetzung (nachstehend als "Copolymeres 2" bezeichnet).

#### **Physikalische Eigenschaften des Blockcopolymeren 1 und der Copolymeren 1 und 2**

Die Kristallisationszeit des Blockcopolymeren 1 und der Copolymeren 1 und 2 sowie die runde Beschaffenheit, die Maßhaltigkeit und die Dauerhaftigkeit von daraus geformten Zahnrädern (I) und (II) wurden bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

		Blockco- polymeres 1	Copolymeres 1 (Vergleichs- beispiel)	Copolymeres 2 (Vergleichs- beispiel)
Kristallisationszeit (sec)		20	150	135
Zahn- rad (I)	Runde Beschaffen- heit (µm)	25	30	34
	Maßhaltigkeit (µm)	31	48	47
	Dauerhaftigkeit (mg)	50	Zahnbruch	Zahnbruch
Zahn- rad (II)	Runde Beschaffen- heit (µm)	20	35	33
	Maßhaltigkeit (µm)	46	77	75
	Dauerhaftigkeit (mg)	46	Zahnbruch	Zahnbruch

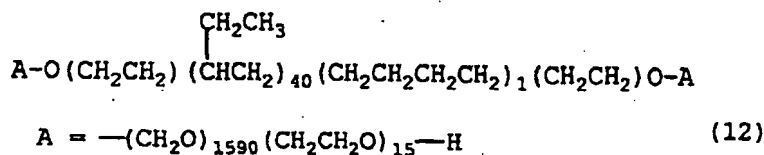
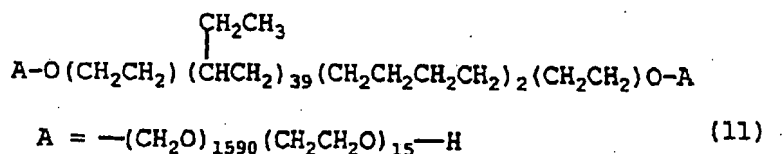
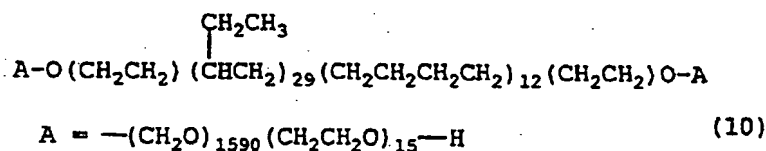
Blockcopolymeren mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 20 000 bzw. 200 000 wurden auf die gleiche Weise wie beim Polymerisationsverfahren 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass die Zufuhrmenge pro Stunde des flüssigen, an beiden Enden hydroxylierten, hydrierten Polybutadiens in die biaxiale kontinuierliche Polymerisationsvorrichtung vom Schaufeltyp geändert wurde. Die erhaltenen Blockcopolymeren wurden auf die gleiche Weise wie bei der terminalen Stabilisierungsbehandlung 1 einer terminalen Stabilisierung des Copolymeren unterzogen, wonach das Vermischen mit dem Antioxidationsmittel und Nylon 6-6 sowie das Schmelzkneten auf die gleiche Weise wie im Fall des Blockcopolymeren 1 folgten, wodurch man Blockcopolymerzusammensetzungen erhielt. Die Kristallisationszeit der Zusammensetzungen sowie die runde Beschaffenheit, die Maßhaltigkeit und die Dauerhaftigkeit von aus den Zusammensetzungen geformten Zahnrädern wurden



bewertet. Es wurde ein gleichwertiges Verhalten wie im Fall des Blockcopolymeren 1 festgestellt.

#### Blockcopolymerere 2 bis 4

Polymerere wurden auf die gleiche Weise wie beim vorerwähnten Polymerisationsverfahren 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass drei Arten von flüssigen, jeweils an beiden Enden hydroxyethylierten, hydrierten Polybutadienen (Anteil an 1,2-Bindungen: 70, 95 bzw. 98 Mol-%; Zahlenmittel des Molekulargewichts: 2390 für alle drei Arten; Iodzahl: 18 g-I<sub>2</sub>/100 g für alle drei Arten; und Mw/Mn = 1,5) anstelle des flüssigen, an beiden Enden hydroxyethylierten, hydrierten Polybutadiens des Blockcopolymeren 1 verwendet wurden. Die terminale Stabilisierung des Polymeren wurde auf die gleiche Weise wie bei der terminalen Stabilisierungsbehandlung 1 durchgeführt. Man erhielt die Blockcopolymeren der folgenden Formeln (10), (11) bzw. (12).



Diese Blockcopolymeren wurden jeweils auf die gleiche Weise wie beim Blockcopolymeren 1 mit dem Antioxidationsmittel und Nylon 6-6 vermischt und einem Schmelzknetsvorgang unterworfen. Man erhielt

Blockcopolymerzusammensetzungen. Die erhaltenen Blockcopolymerzusammensetzungen werden nachstehend als "Blockcopolymeres 2" (Anteil an 1,2-Bindungen des Polybutadiens: 70 Mol-%; das das Blockcopolymer der Formel (10) umfasst), "Blockcopolymeres 3" (Anteil an 1,2-Bindungen des Polybutadiens: 95 Mol-%; das das Blockcopolymer der Formel (11) umfasst), und "Blockcopolymeres 4" (Anteil an 1,2-Bindungen des Polybutadiens: 98 Mol-%; das das Blockcopolymer der Formel (12) umfasst) bezeichnet. Die Ergebnisse der Bestimmung der physikalischen Eigenschaften der Blockcopolymeren 2 bis 4 und der daraus hergestellten Zahnräder sind in Tabelle 2 aufgeführt.

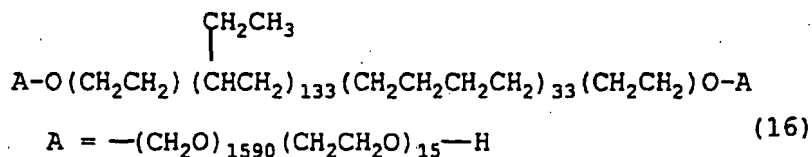
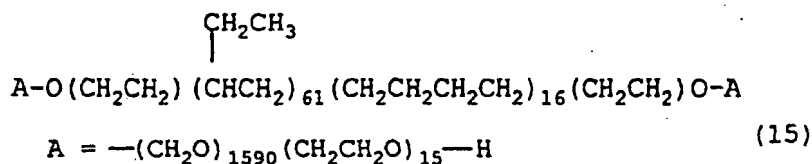
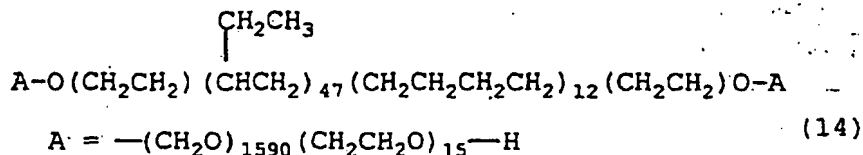
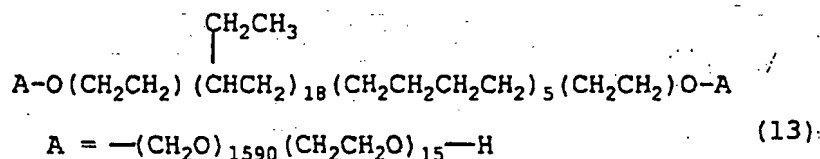
Tabelle 2

		Blockco- polymeres 2	Blockco- polymeres 3	Blockco- polymeres 4
Kristallisationszeit (sec)		22	20	23
Zahn- rad (I)	Runde Beschaffen- heit ( $\mu\text{m}$ )	28	25	29
	Maßhaltigkeit ( $\mu\text{m}$ )	35	31	37
	Dauerhaftigkeit (mg)	55	50	54
Zahn- rad (II)	Runde Beschaffen- heit ( $\mu\text{m}$ )	23	20	23
	Maßhaltigkeit ( $\mu\text{m}$ )	49	46	48
	Dauerhaftigkeit (mg)	49	46	49

#### Blockcopolymer 5 bis 8

Polymere wurden auf die gleiche Weise wie beim vorerwähnten Polymerisationsverfahren 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass vier Arten von flüssigen, jeweils an beiden Enden hydroxyethylierten, hydrierten Polybutadienen mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 1390, 3390, 4390 bzw. 9390 anstelle des flüssigen, an beiden Enden hydroxyethylierten, hydrierten Polybutadiens des Blockcopolymeren 1 verwendet wurden. Die terminale Stabilisierung wurde auf die gleiche Weise wie bei der terminalen Stabilisierungsbehandlung 1 durchgeführt. Man

erhielt die Blockcopolymeren der folgenden Formeln (13), (14), (15) bzw. (16).



Diese Blockcopolymeren wurden wie beim Blockcopolymeren 1 mit dem Antioxidationsmittel und Nylon 6-6 vermischt und einem Schmelzknetvorgang unterworfen. Man erhielt Blockcopolymerzusammensetzungen.

Die erhaltenen Blockcopolymerzusammensetzungen werden nachstehend als "Blockcopolymeres 5" (Zahlenmittel des Molekulargewichts des flüssigen, an beiden Enden hydroxyethylierten, hydrierten Polybutadiens: 1390; das das Blockcopolymer der Formel (13) umfasst), "Blockcopolymeres 6" (Zahlenmittel des Molekulargewichts des flüssigen, an beiden Enden hydroxyethylierten, hydrierten Polybutadiens: 3390; das das Blockcopolymer der Formel (14) umfasst), "Blockcopolymeres 7" (Zahlenmittel des Molekulargewichts des flüssigen, an beiden Enden hydroxyethylierten, hydrierten Polybutadiens: 4390; das das Blockcopolymer der Formel (15) umfasst) und "Blockcopolymeres 8" (Zahlenmittel des

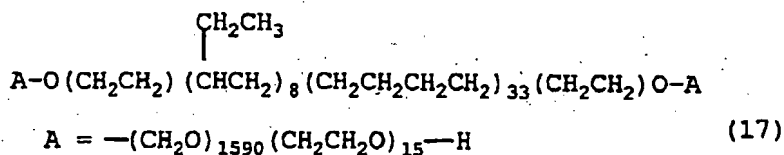
Molekulargewichts des flüssigen, an beiden Enden hydroxyethylierten, hydrierten Polybutadiens: 9390; das das Blockcopolymeren der Formel (16) umfasst), bezeichnet. Die Ergebnisse der Bestimmung der physikalischen Eigenschaften der Blockcopolymeren 5 bis 8 und der daraus geformten Zahnräder sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

	Block- copolymeres 5	Block- copolymeres 6	Block- copolymeres 7	Block- copolymeres 8
Kristallisationszeit (sec)	19	20	20	21
Zahn- rad (I)	Runde Beschaffen- heit ( $\mu\text{m}$ )	25	25	28
	Maßhaltigkeit ( $\mu\text{m}$ )	31	31	35
	Dauerhaftigkeit (mg)	50	50	56
Zahn- rad (II)	Runde Beschaffen- heit ( $\mu\text{m}$ )	20	20	24
	Maßhaltigkeit ( $\mu\text{m}$ )	46	46	49
	Dauerhaftigkeit (mg)	46	46	49

**Blockcopolymeres 9**

Ein Polymeres wurde auf die gleiche Weise wie beim vorerwähnten Polymerisationsverfahren 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass an beiden Enden hydroxyethyliertes, hydriertes Polybutadien, das sich bei 23 °C und 1 atm in einem wachsartigen Zustand befand (Zahlenmittel des Molekulargewichts: 2390, Iodzahl: 11 g-I<sub>2</sub>/100 g, Mw/Mn = 1,5) und durch Herstellen eines lebenden Polymeren von Polybutadien mit einem Gehalt an 20 Mol-% 1,2-Bindungen und 80 Mol-% 1,4-Bindungen in Gegenwart von Naphthalindilithium als Katalysator in Cyclohexan als Lösungsmittel und durch anschließende Umsetzung des lebenden Polymeren mit Ethylenoxid und anschließende Hydrierung erhalten worden war, anstelle des flüssigen, an beiden Enden hydroxyethylierten Polybutadiens des Blockcopolymeren 1 verwendet wurde. Die terminale Stabilisierung des Polymeren wurde auf die gleiche Weise wie bei der terminalen Stabilisierungsbehandlung 1 durchgeführt. Man erhielt ein Blockcopolymeres der folgenden Formel (17):

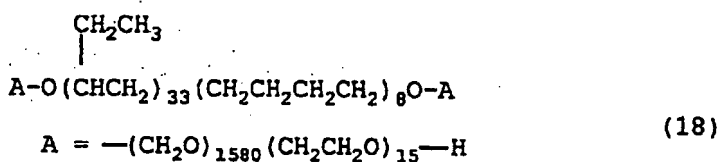


Das Blockcopolymeres wurde auf die gleiche Weise wie beim Blockcopolymeren 1 mit dem Antioxidationsmittel und Nylon 6-6 vermischt und einem Schmelzknetvorgang unterzogen. Man erhielt eine Blockcopolymerzusammensetzung (nachstehend als "Blockcopolymeres 9" bezeichnet).

**Blockcopolymeres 10**

Ein Polymeres wurde auf die gleiche Weise wie beim vorgenannten Polymerisationsverfahren 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass flüssiges, an beiden Enden hydroxyethyliertes, hydriertes Polybutadien (Zahlenmittel des Molekulargewichts: 2330, Iodzahl: 18 g-I<sub>2</sub>/100 g, Mw/Mn = 2), das durch Polymerisation von Butadien unter Verwendung von Wasserstoffperoxid und anschließendes Hydrieren des

erhaltenen Polybutadiens, das an beiden Enden mit Hydroxylgruppen modifiziert war und 80 Mol-% 1,2-Bindungen und 20 Mol-% 1,4-Bindungen enthielt (dabei waren keine Hydroxyethylgruppen, sondern Hydroxylgruppen an beiden Enden des Polybutadiens gebunden), als Kettenübertragungsmittel anstelle des flüssigen, an beiden Enden hydroxyethylierten, hydrierten Polybutadiens des Blockcopolymeren 1 verwendet wurde. Das Polymere wurde einer terminalen Stabilisierung auf die gleiche Weise wie bei der terminalen Stabilisierungsbehandlung 1 unterzogen. Man erhielt ein

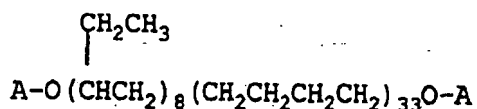


Blockcopolymeres der folgenden Formel (18):

Das Blockcopolymer wurde auf die gleiche Weise wie beim Blockcopolymeren 1 mit dem Antioxidationsmittel und Nylon 6-6 vermischt und einem Schmelzknetvorgang unterzogen. Man erhielt eine Blockcopolymerzusammensetzung (nachstehend als "Blockcopolymeres 10" bezeichnet).

#### Blockcopolymeres 11

Ein Polymeres wurde auf die gleiche Weise wie beim vorstehenden Polymerisationsverfahren 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass wachsartiges, an beiden Enden hydroxyliertes, hydriertes Polybutadien (Zahlenmittel des Molekulargewichts: 2330, Iodzahl: 18 g-I<sub>2</sub>/100 g, Mw/Mn = 2), das durch Polymerisation von Butadien unter Verwendung von Wasserstoffperoxid unter Polymerisationsbedingungen, die von den Bedingungen für das Blockcopolymer 10 abwichen, und durch Hydrieren des erhaltenen, an beiden Enden mit Hydroxylgruppen modifizierten Polybutadiens (Anteil an 1,2-Bindungen des Polybutadiens: 20 Mol-% und Anteil an 1,4-Bindungen: 80 Mol-%) erhalten worden war, als Kettenübertragungsmittel verwendet wurde. Das Polymere wurde einer terminalen Stabilisierung auf die gleiche Weise wie bei der terminalen Stabilisierungsbehandlung 1 unterzogen. Man erhielt ein Blockcopolymeres der folgenden Formel (19):



(19)

Das Blockcopolymer wurde auf die gleiche Weise wie beim Blockcopolymeren 1 mit dem Antioxidationsmittel und Nylon 6-6 vermischt und einem Schmelzknätvorgang unterzogen. Man erhielt eine Blockcopolymerzusammensetzung (nachstehend als "Blockcopolymeres 11" bezeichnet). Die Ergebnisse der Bestimmung der physikalischen Eigenschaften der Blockcopolymeren 9, 10 und 11 sowie der daraus geformten Zahnräder sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

		Block-copolymeres 9 (Vergleichs- beispiel)	Block-copolymeres 10 (Vergleichs- beispiel)	Block-copolymeres 11 (Vergleichs- beispiel)
Kristallisationszeit (sec)		135	140	141
Zahn- rad (I)	Runde Beschaffen- heit ( $\mu\text{m}$ )	33	30	35
	Maßhaltigkeit ( $\mu\text{m}$ )	46	45	46
	Dauerhaftigkeit (mg)	130	120	Zahnbruch
Zahn- rad (II)	Runde Beschaffen- heit ( $\mu\text{m}$ )	36	35	36
	Maßhaltigkeit ( $\mu\text{m}$ )	78	76	78
	Dauerhaftigkeit (mg)	Zahnbruch	Zahnbruch	Zahnbruch

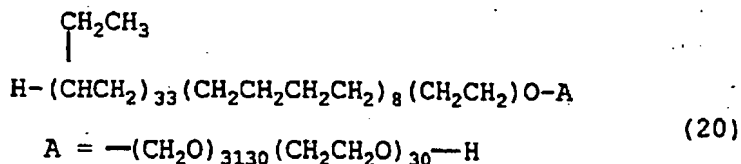
### Copolymeres 3

Ein Polymeres wurde auf die gleiche Weise wie beim vorerwähnten Polymerisationsverfahren 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass an einem Ende hydroxyethyliertes, hydriertes Polybutadien, das bei 23 °C und 1 atm in flüssigem Zustand vorlag (Zahlenmittel des Molekulargewichts: 2340, Iodzahl: 18 g-I<sub>2</sub>/100 g, Mw/Mn = 1,8, Anteil an 1,2-Bindungen des



Polybutadiens: 80 Mol-%, Anteil an 1,4-Bindungen: 20 Mol-%), das durch Desaktivieren eines der lebenden Anionenenden von Polybutadien erhalten worden war, als

Kettenübertragungsmittel anstelle des flüssigen, an beiden Enden hydroxyethylierten, hydrierten Polybutadiens des Blockcopolymeren 1 verwendet wurde. Eine terminale Stabilisierung des Polymeren wurde auf die gleiche Weise wie bei der terminalen Stabilisierungsbehandlung 1 durchgeführt.

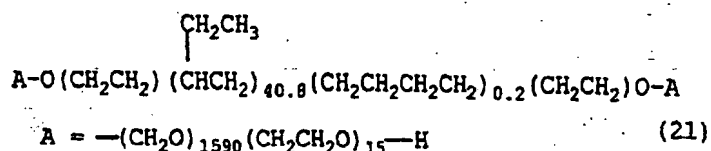


Man erhielt ein Copolymeres der folgenden Formel (20):

Das Copolymeres wurde auf die gleiche Weise wie beim Blockcopolymeren 1 mit dem Antioxidationsmittel und Nylon 6-6 vermischt und einem Schmelzknänetvorgang unterworfen. Man erhielt eine Copolymerzusammensetzung (nachstehend als "Copolymeres 3" bezeichnet).

#### Blockcopolymeres 12

Ein Polymeres wurde auf die gleiche Weise wie beim vorerwähnten Polymerisationsverfahren 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass an beiden Enden hydroxyethyliertes, hydriertes Polybutadien, das bei 23 °C und 1 atm in flüssigem Zustand vorlag (Zahlenmittel des Molekulargewichts: 2390, Iodzahl: 18 g-I<sub>2</sub>/100 g, Mw/Mn = 1,5), das durch Herstellen eines lebenden Polymeren von Polybutadien mit einem Gehalt an 99,5 Mol-% 1,2-Bindungen und 0,5 Mol-% 1,4-Bindungen, anschließende Umsetzung mit Ethylenoxid und Hydrierung erhalten worden war, anstelle des flüssigen, an beiden Enden hydroxyethylierten, hydrierten Blockcopolymeren 1 verwendet wurde. Das Polymeres wurde auf die gleiche Weise wie bei der terminalen Stabilisierungsbehandlung 1 einer terminalen Stabilisierung unterzogen. Man erhielt das Blockcopolymeres der folgenden Formel (21):



Das Blockcopolymer wurde auf die gleiche Weise wie beim Blockcopolymeren 1 mit dem Antioxidationsmittel und Nylon 6-6 vermischt und einem Schmelzknetsvorgang unterworfen. Man erhielt eine Blockcopolymerzusammensetzung (nachstehend als "Blockcopolymeres 12" bezeichnet). Die Ergebnisse der Bestimmung der physikalischen Eigenschaften des Copolymeren 3 und des Blockcopolymeren 12 und der daraus geformten Zahnräder sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5

		Copolymeres 3	Blockcopolymeres 12 (Vergleichsbeispiel)
Kristallisationszeit (sec)		100	30
Zahnrad (I)	Runde Beschaffenheit (µm)	30	30
	Maßhaltigkeit (µm)	41	40
	Dauerhaftigkeit (mg)	100	70
Zahnrad (II)	Runde Beschaffenheit (µm)	35	30
	Maßhaltigkeit (µm)	70	75
	Dauerhaftigkeit (mg)	90	80

#### Blockcopolymeres 13 und 14

Polymere wurden auf die gleiche Weise wie beim vorstehenden Polymerisationsverfahren 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Iodzahl des flüssigen, an beiden Enden hydroxyethylierten, hydrierten Polybutadiens des Blockcopolymeren 1 auf 0 g oder 25 g-I<sub>2</sub>/100 g verändert wurde. Das Polymere wurde auf die gleiche Weise wie bei der terminalen Stabilisierungsbehandlung einer terminalen

Stabilisierung unterworfen. Man erhielt zwei Arten von Blockcopolymeren, die sich nur in der Iodzahl vom Blockcopolymeren 1 unterschieden.

Die Blockcopolymeren wurden auf die gleiche Weise wie beim Blockcopolymeren 1 mit dem Antioxidationsmittel und Nylon 6-6 vermischt und einem Schmelzknetvorgang unterworfen. Man erhielt Blockcopolymerzusammensetzungen. Die erhaltenen Blockcopolymerzusammensetzungen werden nachstehend als "Blockcopolymeres 13" (Iodzahl: 0) bzw. "Blockcopolymeres 14" (Iodzahl: 25) bezeichnet. Die Ergebnisse der Bestimmung der physikalischen Eigenschaften der Blockcopolymeren 13 und 14 und von daraus geformten Zahnrädern sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6

		Blockcopolymeres 13	Blockcopolymeres 14 (Vergleichsbeispiel)
Kristallisationszeit (sec)		20	30
Zahn- rad (I)	Runde Beschaffen- heit ( $\mu\text{m}$ )	25	43
	Maßhaltigkeit ( $\mu\text{m}$ )	31	35
	Dauerhaftigkeit (mg)	50	110
Zahn- rad (II)	Runde Beschaffen- heit ( $\mu\text{m}$ )	20	22
	Maßhaltigkeit ( $\mu\text{m}$ )	46	46
	Dauerhaftigkeit (mg)	46	100

#### Blockcopolymeres 15 und 16

Polymeres wurden auf die gleiche Weise wie beim vorstehenden Polymerisationsverfahren 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass das flüssige, an beiden Enden hydroxyethylierte, hydrierte Polybutadien des Blockcopolymeren 1 ersetzt wurde durch hydriertes, an beiden

Enden hydroxybutyliertes Polybutadien oder durch hydriertes, an beiden Enden hydroxyhexyliertes Polybutadien. Das Polymere wurde auf die gleiche Weise wie bei der terminalen Stabilisierungsbehandlung 1 einer terminalen Stabilisierung unterworfen. Man erhielt zwei Arten von Blockcopolymeren mit der gleichen Struktur wie beim Blockcopolymeren 1, mit der Ausnahme, dass die Hydroxyethylreste des Blockcopolymeren 1 in Hydroxybutylreste oder Hydroxyhexylreste abgeändert waren.

Die Blockcopolymeren wurden auf die gleiche Weise wie beim Blockcopolymeren 1 mit dem Antioxidationsmittel und Nylon 6-6 vermischt und einem Schmelzknetvorgang unterworfen. Man erhielt Blockcopolymerzusammensetzungen. Die erhaltenen Blockcopolymerzusammensetzungen werden nachstehend als "Blockcopolymeres 15" (mit Hydroxybutylresten) bzw. "Blockcopolymeres 16" (mit Hydroxyhexylresten) bezeichnet.

Die Ergebnisse der Bestimmung der physikalischen Eigenschaften der Blockcopolymeren 15 und 16 und der daraus geformten Zahnräder sind in Tabelle 7 aufgeführt.

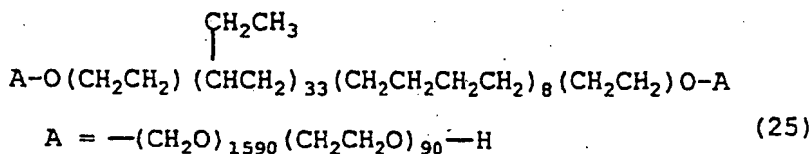
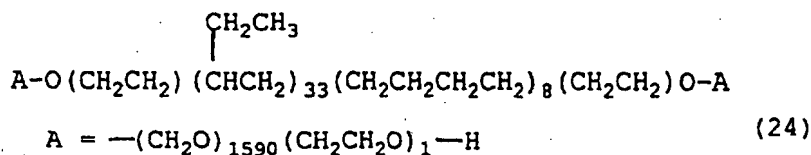
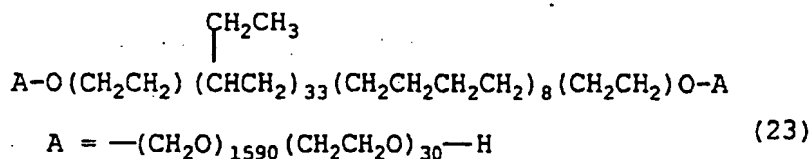
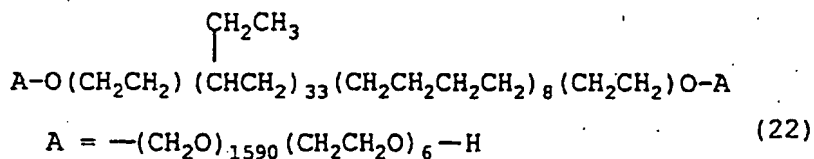
Tabelle 7

		Blockcopolymeres 15	Blockcopolymeres 16
Kristallisationszeit (sec)		22	28
Zahnrad (I)	Runde Beschaffenheit ( $\mu\text{m}$ )	28	30
	Maßhaltigkeit ( $\mu\text{m}$ )	34	35
	Dauerhaftigkeit (mg)	55	58
Zahnrad (II)	Runde Beschaffenheit ( $\mu\text{m}$ )	24	25
	Maßhaltigkeit ( $\mu\text{m}$ )	50	53
	Dauerhaftigkeit (mg)	51	52

#### Blockcopolymeres 17 bis 20

Polymere wurden auf die gleiche Weise wie beim vorstehenden Polymerisationsverfahren 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Zusammensetzungen der eingespeisten Monomeren bei der Polymerisation des Blockcopolymeren 1

abgeändert wurden. Die terminale Stabilisierung wurde auf die gleiche Weise wie bei der terminalen Stabilisierungsbehandlung 1 durchgeführt. Man erhielt 4 Arten von Polymeren der folgenden Formeln (22), (23), (24) und (25):



Die Blockpolymeren wurden jeweils wie beim Blockcopolymeren 1 mit dem Antioxidationsmittel und Nylon 6-6 vermischt und einem Schmelzknetsvorgang unterworfen. Man erhielt Blockcopolymerzusammensetzungen. Die Blockcopolymerzusammensetzungen werden nachstehend als "Blockcopolymeres 17" (das das Blockcopolymeres der Formel (22) umfasst), "Blockcopolymeres 18" (das das Blockcopolymeres der Formel (23) umfasst), "Blockcopolymeres 19" (das das Blockcopolymeres der Formel (24) umfasst) bzw. "Blockcopolymeres 20" (das das Blockcopolymeres der Formel (25) umfasst), bezeichnet. Die Ergebnisse der Bestimmung der physikalischen Eigenschaften der Blockcopolymeren 16-20 und der daraus geformten Zahnräder sind in Tabelle 8 aufgeführt.

30.03.01

DE 100 82 535 T1

Tabelle 8

	Block- copolymeres 17	Block- copolymeres 18	Block- copolymeres 19 (Vergl.-beispiel)	Block- copolymeres 20 (Vergl.-beispiel)
Kristallisationszeit (sec)	17	22	17	35
Zahn- rad (I)	Runde Beschaffen- heit ( $\mu\text{m}$ )	27	23	45
	Maßhaltigkeit ( $\mu\text{m}$ )	34	30	50
	Dauerhaftigkeit (mg)	48	51	80
Zahn- rad (II)	Runde Beschaffen- heit ( $\mu\text{m}$ )	24	20	44
	Maßhaltigkeit ( $\mu\text{m}$ )	50	44	60
	Dauerhaftigkeit (mg)	47	50	53
				90

**Polyacetalharz-Copolymerzusammensetzung****Zusammensetzungen 1 bis 8**

Das Blockcopolymer 1 oder das Copolymer 2 und das thermoplastische Harz wurden gemäß den Formulierungsangaben der Tabellen 9 und 10 vermischt und einem Schmelzknetvorgang unterworfen. Man erhielt Polyacetalharzzusammensetzungen (Zusammensetzungen 1 bis 8). Die physikalischen Eigenschaften von aus den Zusammensetzungen geformten Zahnrädern wurden bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 9 und 10 aufgeführt.

Ein Ablösetest von dünnen SFD-Formkörpern wurde durchgeführt und folgendermaßen bewertet:

Pellets der einzelnen Zusammensetzungen wurden 3 Stunden bei 80 °C getrocknet und zu 5 spiralförmigen, dünnen Formkörpern (Dicke: 1 mm, Breite: 5 mm) mit einer 5 Unzen-Formgebungsmaschine (Modell SH-75 der Fa. Sumitomo Heavy Industries, Ltd.), die auf eine Zylindertemperatur von 200 °C eingestellt war, bei einer Formtemperatur von 80 °C und einem Spritzdruck von 7,4 mPa unter Veränderung der Spritzgeschwindigkeit geformt. Der Ablösezustand der Formkörperoberflächen wurde visuell geprüft. Wenn bei sämtlichen 5 dünnen Formkörpern keine Ablösungserscheinungen auftraten, wurde die Beurteilung vergeben, dass bei dieser Spritzgeschwindigkeit keine Ablösung stattfand.

Bewertungsgrundlagen für die Ablösbarkeit:

⊙: keine Ablösung bis zu einer Spritzgeschwindigkeit von 80 %

O: keine Ablösung bis zu einer Spritzgeschwindigkeit von 60 %, aber Ablösung bei einer Spritzgeschwindigkeit von 80 %.

Δ: keine Ablösung bis zu einer Spritzgeschwindigkeit von 40 %, aber Ablösung bei einer Spritzgeschwindigkeit von 60 %.

x: keine Ablösung bis zu einer Spritzgeschwindigkeit von 20 %, aber Ablösung bei einer Spritzgeschwindigkeit von 40 %.

xx: Ablösung bei einer Spritzgeschwindigkeit von 20 %.

30.03.04  
DE 100 82 535 T1

Tabelle 9

	Zusammensetzung 1	Zusammensetzung 2	Zusammensetzung 3 (Vergl.-beispiel)	Zusammensetzung 4 (Vergl.-beispiel)
Blockcopolymeres 1 (Gewichtsteile)	100	100		
Copolymeres 2 (Gewichtsteile)			100	100
Harz auf Polyurethan- basis (Gew.-teile)	40		40	
Harz auf Polyesterbasis (Gew.-teile)		40		40
Kristallisationszeit (sec)	28	24	138	140
Zahn- rad (I)	Runde Beschaffen- heit ( $\mu\text{m}$ )	30	45	48
	Maßhaltigkeit ( $\mu\text{m}$ )	31	40	44
	Dauerhaftigkeit (mg)	59	150	Zahnbruch
Zahn- rad (II)	Runde Beschaffen- heit ( $\mu\text{m}$ )	29	41	45
	Maßhaltigkeit ( $\mu\text{m}$ )	49	69	73
	Dauerhaftigkeit (mg)	54	Zahnbruch	Zahnbruch
SFD-Ablösbarkeit	⊙	⊙	Δ	x

Harz auf Polyurethanbasis: Miractran P22M der Fa. Japan Miractran

Harz auf Polyesterbasis: Hytrel 5557M der Fa. Toray-DuPont K.K.



30000  
DE 100 82 535 T1

Tabelle 10

	Zusammensetzung 5	Zusammensetzung 6	Zusammensetzung 7 (Vergl.-beispiel)	Zusammensetzung 8 (Vergl.-beispiel)
Blockcopolymeres 1 (Gewichtsteile)	100	100		
Copolymeres 2 (Gewichtsteile)			100	100
Harz auf Polyurethan- basis (Gew.-teile)	40		40	
Harz auf Polyesterbasis (Gew.-teile)		40		40
Kristallisationszeit (sec)	26	28	120	125
Zahn- rad	29	29	41	43
Maßhaltigkeit (µm)	31	30	41	41
Dauerhaftigkeit (mg)	60	56	Zahnbruch	Zahnbruch
Zahn- rad	28	27	40	41
Maßhaltigkeit (µm)	49	48	70	71
Dauerhaftigkeit (mg)	58	54	Zahnbruch	Zahnbruch
SFD-Ablösbarkeit	⊙	⊙	xx	-xx

Harz auf Polyacrylbasis: DELPET SR6200 der Fa. Asahi Chemical Industry Co., Ltd.

Harz auf Polyamidbasis: DAIAMID L1274KH der Fa. Daicel-Huels K.K.

30.03.04  
DE 100 82 535 T1**Zusammensetzungen 9 bis 12**

Das Blockcopolymer 1, das Copolymer 2 und ein flüssiges statistisches Ethylen-Propylen-Copolymeres (Ethylen: 10 Mol-%, Propylen: 90 Mol-%,  $M_n = 5220$ ,  $M_w/M_n = 1,3$ ), das in Tabelle 11 als "flüssiges statistisches Copolymeres 1" bezeichnet wird und durch Polymerisation in Gegenwart eines Phenoxyimin-Komplexes als Katalysator erhalten worden war, wurden gemäß den Formulierungsangaben von Tabelle 11 vermischt und einem Schmelzknetvorgang unterworfen. Man erhielt Polyacetalharzzusammensetzungen (Zusammensetzungen 9 bis 12). Die physikalischen Eigenschaften von aus diesen Zusammensetzungen geformten Zahnrädern wurden bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 aufgeführt.

300501  
DE 100 82 535 T1

Tabelle 11

	Zusammensetzung 9	Zusammensetzung 10	Zusammensetzung 11	Zusammensetzung 12 (Vergl.-beispiel)
Blockcopolymeres 1 (Gewichtsteile)	20	30	70	10
Copolymeres 2 (Gewichtsteile)	80	70	30	90
Flüssiges statistisches Copolymeres 1 (Gew.-teile)	3	3	3	3
Kristallisationszeit (sec)	50	30	20	140
Zahn- rad (I)	Runde Beschaffen- heit (µm)	27	26	25
	Maßhaltigkeit (µm)	34	31	31
	Dauerhaftigkeit (mg)	38	36	35
Zahn- rad (II)	Runde Beschaffen- heit (µm)	24	20	20
	Maßhaltigkeit (µm)	49	47	46
	Dauerhaftigkeit (mg)	39	38	37
SFD-Ablösbarkeit	⊙	⊙	⊙	x

**Zusammensetzungen 13 bis 16**

Das Blockcopolymer 1, das Copolymer 1 und ein flüssiges statistisches Ethylen-Propylen-Copolymeres (Ethylen: 10 Mol-%, Propylen: 90 Mol-%,  $M_n = 5220$ ,  $M_w/M_n = 1,8$ ); in Tabelle 12 als "flüssiges statistisches Copolymeres 2" bezeichnet), das durch Polymerisation in Gegenwart eines Ziegler-Katalysators erhalten worden war, wurden gemäß den Formulierungsangaben in Tabelle 12 vermischt und einem Schmelzknetvorgang unterworfen. Man erhielt Polyacetalharzzusammensetzungen (Zusammensetzungen 13 bis 16). Die physikalischen Eigenschaften von aus diesen Zusammensetzungen hergestellten Zahnrädern wurden bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 aufgeführt.

30.03.01

DE 100 82 535 T1

Tabelle 12

	Zusammensetzung 13	Zusammensetzung 14	Zusammensetzung 15	Zusammensetzung 16
Blockcopolymeres 1 (Gewichtsteile)	70	70	70	70
Copolymeres 2 (Gewichtsteile)	30	30	30	30
Flüssiges statistisches Copolymeres 2 (Gew.-teile)	3	0,1	4	6
Kristallisationszeit (sec)	20	20	20	30
Zahn- rad (I)	23	23	23	23
Runde Beschaffen- heit (µm)				
Maßhaltigkeit (µm)	29	30	29	30
Dauerhaftigkeit (mg)	32	45	32	43
Zahn- rad (II)	18	20	18	19
Runde Beschaffen- heit (µm)				
Maßhaltigkeit (µm)	42	47	42	46
Dauerhaftigkeit (mg)	32	41	32	40
SFD-Ablösbarkeit	⊙	⊙	⊙	⊙

30.03.01  
DE 100 82 535 T1**Zusammensetzungen 17 bis 23**

Das Blockcopolymer 1, das Copolymer 2 und ein  $\alpha$ -Olefin-Copolymeres, das einer Pfropfcopolymerisation mit 1 Gew.-teil Maleinsäureanhydrid unterzogen worden war, wurden gemäß den Formulierungsangaben von Tabelle 13 vermischt und einem Schmelzknetvorgang unterworfen. Man erhielt Polyacetalharzzusammensetzungen (Zusammensetzungen 17 bis 23). Die physikalischen Eigenschaften von aus diesen Zusammensetzungen geformten Zahnrädern wurden bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Die Bestimmung der Dauerschlagfestigkeit wurde folgendermaßen durchgeführt:

Gekerbte Prüfkörper (gemäß ASTM-D256) wurden mit einem Dauerschlagtestgerät der Fa. Toyo Seiki K.K. bei 23 °C unter einer Last von 310 g und 20 mm Fallhöhe mit einer Frequenz von 60 Schlägen/min getestet. Die Anzahl der Schlagvorgänge bis zum Bruch wurde gezählt. Je größer der Zahlenwert ist, desto besser ist die Dauerschlag-Ermüdungsbeschaffenheit.

300304

DE 100 82 535 T1

Tabelle 13

	Zusammen- setzung 17	Zusammen- setzung 18	Zusammen- setzung 19	Zusammen- setzung 20	Zusammen- setzung 21 (Vgl.-bsp.)	Zusammen- setzung 22 (Vgl.-bsp.)	Zusammen- setzung 23 (Vgl.-bsp.)
Blockcopolymeres 1 (Gewichtsteile)	70	70	70	70			
Copolymeres 2 (Gewichtsteile)	30	30	30	30	100	100	100
Mit Maleinsäureanhydrid modifiziertes $\alpha$ -Olefin- Copolymeres ① (Gew.-teile)	20	40	100			40	
Mit Maleinsäureanhydrid modifiziertes $\alpha$ -Olefin- Copolymeres ② (Gew.-teile)				40			40
Kristallisationszeit (sec)	22	23	23	20	135	145	142
Zahn- rad (I)	26	28	30	27	34	43	43
Runde Beschaffen- heit ( $\mu\text{m}$ )							
Maßhaltigkeit ( $\mu\text{m}$ )	32	31	29	31	47	40	40
Dauerhaftigkeit (mg)	52	57	60	56	Zahnbruch	Zahnbruch	Zahnbruch
Zahn- rad (II)	23	25	26	24	33	41	41
Runde Beschaffen- heit ( $\mu\text{m}$ )							
Maßhaltigkeit ( $\mu\text{m}$ )	47	45	44	45	75	71	70
Dauerhaftigkeit (mg)	49	53	58	54	Zahnbruch	Zahnbruch	Zahnbruch
SFD-Ablösbarkeit	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	xx	xx
Dauerschlagfestigkeit (An- zahl der Schläge bis zum Bruch)	12500	19800	27700	21800	4500	1440	1410

Mit Maleinsäureanhydrid modifiziertes  $\alpha$ -Olefin-  
Copolymeres ①: Ethylen (80 Mol-%) - 1-Buten (20 Mol-%)

Mit Maleinsäureanhydrid modifiziertes  $\alpha$ -Olefin-  
Copolymeres ②: Ethylen (70 Mol-%) - 1-Octen (30 Mol-%)

#### **Zusammensetzungen 24 bis 30**

Das Blockcopolymer 1, das Copolymer 2 und ein Elastomeres auf Styrolbasis wurden gemäß den Formulierungsangaben in Tabelle 14 vermischt. Man erhielt Polyacetalharzzusammensetzungen (Zusammensetzungen 24 bis 30). Die physikalischen Eigenschaften von aus diesen Zusammensetzungen geformten Zahnrädern wurden bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 aufgeführt

Die Vibrationskontrolle wurde bestimmt, indem man ein Ende eines hantelförmigen Spritzgießformkörpers der Abmessungen 3,0 mm Dicke x 13 mm Breite x 175 mm Länge in einem echofreien Raum fixierte, auf die fixierte Kante am Fuß mit einem Impulshammer einschlug und das ausgestoßene Geräusch maß. Dadurch erhielt man eine Frequenz-Reaktionsfunktion zwischen den mit dem Hammer herbeigeführten Vibrationssignalen und den Tondrucksignalen eines Mikrofons mittels eines akustischen Analysensystems der Fa. Ono Sokki Co., Ltd. Der Unterschied im Tondruckpegel zwischen dem zweiten Resonanzpeak und dem zweiten Antiresonanzpeak der auf diese Weise erhaltenen Frequenz-Reaktionsfunktion wurde gemessen. Je geringer der Zahlenwert ist, desto besser ist die Vibrationskontrolle.



DE 100 82 535 T1

Tabelle 14

	Zusammen- setzung 24	Zusammen- setzung 25	Zusammen- setzung 26	Zusammen- setzung 27	Zusammen- setzung 28 (Vgl.-bsp.)	Zusammen- setzung 29 (Vgl.-bsp.)	Zusammen- setzung 30 (Vgl.-bsp.)
Blockcopolymeres 1 (Gewichtsteile)	70	70	70	70			
Copolymeres 2 (Gewichtsteile)	30	30	30	30	100	100	100
Elastomeres auf Styrolbasis ① (Gew.-teile)	20	40	60			20	
Elastomeres auf Styrolbasis ② (Gew.-teile)				40			20
Kristallisationszeit (sec)	25	21	21	23	135	139	142
Zahn- rad (I)							
Runde Beschaffen- heit (µm)	24	26	28	26	34	41	40
Maßhaltigkeit (µm)	34	31	30	32	47	42	43
Dauerhaftigkeit (mg)	51	55	58	54	Zahnbruch	Zahnbruch	Zahnbruch
Zahn- rad (II)							
Runde Beschaffen- heit (µm)	23	24	27	25	33	40	39
Maßhaltigkeit (µm)	48	46	45	47	75	76	77
Dauerhaftigkeit (mg)	48	51	56	53	Zahnbruch	Zahnbruch	Zahnbruch
SFD-Ablösbarkeit	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	xx	xx
Hammerschlaggeräusch (dB)	27	22	15	35	91	40	56

Elastomeres auf Styrolbasis ①: Styrol-Vinylpolyisopren-Styrol-Copolymeres (Handelsbezeichnung "HYBRAR-VS-1" der Fa. Kuraray Co., Ltd., Anteil an Vinylbindungen = 70 %,  $\tan \delta$ -Peaktemperatur = 20 °C)

Elastomeres auf Styrolbasis ②: Styrol-hydriertes Vinylpolyisopren-Styrol-Copolymeres (Handelsbezeichnung "HYBRAR-HVS-3" der Fa. Kuraray Co., Ltd., Anteil an Vinylbindungen = 55 %,  $\tan \delta$ -Peaktemperatur = -5 °C)

#### Zusammensetzungen 31 bis 37

Das Blockcopolymer 1, das Copolymer 2 und ein anorganischer Füllstoff wurden gemäß den Formulierungsangaben in Tabelle 15 vermischt und einem Schmelzknethvorgang unterworfen. Man erhielt Polyacetalharzzusammensetzungen (Zusammensetzungen 31 bis 37). Die physikalischen Eigenschaften von aus diesen Zusammensetzungen geformten Zahnrädern wurden bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 aufgeführt.

Die Anti-SUS-Zahnrad-dauerhaftigkeit wurde gemäß dem im vorstehenden Abschnitt 7 angegebenen Dauerhaftigkeitstest bestimmt, mit der Ausnahme, dass ein aus SUS 304 hergestelltes Zahnrad mit der gleichen Gestalt wie das Zahnrad (I) als treibendes Zahnrad verwendet wurde. Der Gewichtsverlust (mg) des getriebenen Zahnrads (I) wurde als Abriebmenge definiert. Je geringer der Zahlenwert ist, desto besser ist die Dauerhaftigkeit gegenüber dem Metallzahnrad.

DE 100 82 535 T1

Tabelle 15

5

	Zusammen- setzung 31	Zusammen- setzung 32	Zusammen- setzung 33	Zusammen- setzung 34	Zusammen- setzung 35 (Vgl.-bsp.)	Zusammen- setzung 36 (Vgl.-bsp.)	Zusammen- setzung 37 (Vgl.-bsp.)
Blockcopolymeres 1 (Gewichtsteile)	70	70	70	70			
Copolymeres 2 (Gewichtsteile)	30	30	30	30	100	100	100
Anorganischer Füllstoff ① (Gew.-teile)	35				35		
Anorganischer Füllstoff ② (Gew.-teile)		35				35	
Anorganischer Füllstoff ③ (Gew.-teile)			35	35			35
Mit Maleinsäureanhydrid modifiziertes $\alpha$ -Olefin- Copolymeres ④				5			
Kristallisationszeit (sec)	26	28	31	25	105	108	112

DE 100 82 535 T1

Tabelle 15 (Forts.)

	Zusammen- setzung 31	Zusammen- setzung 32	Zusammen- setzung 33	Zusammen- setzung 34	Zusammen- setzung 35 (Vgl.-bsp.)	Zusammen- setzung 36 (Vgl.-bsp.)	Zusammen- setzung 37 (Vgl.-bsp.)
Zahn- rad (I)	Runde Beschaffen- heit (µm)	26	28	27	28	40	41
	Maßhaltigkeit (µm)	31	32	31	30	47	43
	Dauerhaftigkeit (mg)	79	78	72	64	Zahnbruch	Zahnbruch
Zahn- rad (II)	Runde Beschaffen- heit (µm)	24	26	25	25	39	40
	Maßhaltigkeit (µm)	45	47	45	44	75	74
	Dauerhaftigkeit (mg)	75	73	70	60	180	175
Zahn- rad (I)	Anti-SUS-Zahnrad- dauerhaftigkeit (mg)	36	35	30	25	Zahnbruch	Zahnbruch

Anorganischer Füllstoff ①: Talcum (durchschnittliche Teilchengröße: 6 µm, granulierter Zustand mit einem Seitenverhältnis von 5)

Anorganischer Füllstoff ②: Wollastonit (gehackte Glasstränge: Nichtfilament-Durchmesser 13 µm, Länge 3 mm, urethangebündelt, mit Aminosilan behandelt)

Mit Maleinsäureanhydrid modifiziertes α-Olefin-Copolymeres ③: Ethylen (80 Mol-%) - 1, -Buten (20 Mol-%)

**Zusammensetzungen 38-42**

Das Blockcopolymer 1, das Copolymer 2, ein flüssiges statistisches Ethylen-Buten-1-Copolymeres (Ethylen: 70 Mol-%, Buten-1: 30 Mol-%), das durch Polymerisation in Gegenwart eines Ziegler-Katalysators erhalten worden war ( $M_n = 7730$ ,  $M_w/M_n = 1,9$ , in Tabelle 16 als "flüssiges statistisches Copolymeres 3" bezeichnet), Calciumdifettsäuresalz und Ethylenglykoldifettsäureester wurden gemäß den Formulierungsangaben in Tabelle 16 vermischt und einem Schmelzknethvorgang unterworfen. Man erhielt Polyacetalharzzusammensetzungen (Zusammensetzungen 38 bis 42). Die physikalischen Eigenschaften von aus diesen Zusammensetzungen hergestellten Zahnrädern wurden bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 aufgeführt.

300301

DE 100 82 535 T1

Tabelle 16

	Zusammen- setzung 38	Zusammen- setzung 39	Zusammen- setzung 40	Zusammen- setzung 41	Zusammen- setzung 42
Blockcopolymeres 1 (Gewichtsteile)	70	70	70	70	70
Copolymeres 2 (Gewichtsteile)	30	30	30	30	30
Flüssiges statistisches Copolymeres 3 (Gew.-teile)	3	3	3	3	3
Calciumdistearat (Gew.-teile)		0,02	0,02	0,04	0,04
Calciumdibehenat (Gew.-teile)		0,02	0,02		
Ethylenglykoldistearat (Gew.-teile)			0,03	0,06	
Ethylenglykoldipalmitat (Gew.-teile)			0,03		
Kristallisationszeit (sec)	20	20	20	20	20
Zahn- rad	23	20	18	23	23
Maßhaltigkeit (I)	29	25	22	29	29
Dauerhaftigkeit	32	30	27	32	32
Zahn- rad	18	16	14	18	18
Maßhaltigkeit (II)	42	38	35	42	42
Dauerhaftigkeit	32	30	25	33	33
SFD-Ablösbarkeit	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙

**Gewerbliche Verwertbarkeit**

Die vorliegenden Polyacetal-Blockcopolymeren vom ABA-Typ mit einem an beiden Enden hydroxyalkylierten, hydrierten Polybutadienblock als Segment B und die spezielle Polyacetalharzzusammensetzung, die das Blockcopolymerere umfasst, weisen eine kurze Kristallisationszeit auch ohne Zugabe eines Kristall-Nukleisierungsmittels auf. Sie erfüllen gleichzeitig die folgenden vier Eigenschaften, die für Materialien für Zahnräder mit großem Durchmesser erforderlich sind: (1) hohe Zyklusfähigkeit (hohe Produktivität), (2) ausgeprägt runde Beschaffenheit, (3) ausgezeichnete Maßhaltigkeit und (4) ausgezeichnete Dauerhaftigkeit. Ferner zeigen die vorliegenden Blockcopolymeren vom Polyacetal-ABA-Typ und die speziellen Polyacetalharzzusammensetzungen, die das Blockcopolymerere umfassen, eine ausgezeichnete Verträglichkeit mit anderen Polymerverbindungen und eine ausgezeichnete Haftbarkeit an anorganischen Füllstoffen. Es ergeben sich keine Ablösungserscheinungen an den nach Formgebung erhaltenen Formkörpern. Ferner werden hervorragende Zahnradeigenschaften erzielt. Somit eignen sich die vorliegenden Blockcopolymeren vom Polyacetal-ABA-Typ oder die speziellen Polyacetalharzzusammensetzungen, die das Blockcopolymerere umfassen, in sehr günstiger Weise als Materialien für Zahnräder von großem Durchmesser mit einem Wälzkreisdurchmesser von 60 mm oder mehr.

71  
75  
DE 100 82 535 T1

30.05.01

100 82 535.4

## Polyacetal-Blockcopolymere

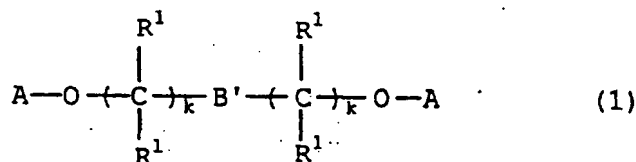
### Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Polyacetal-Blockcopolymere vom ABA-Typ, die einen flüssigen, an beiden Enden hydroxyalkylierten, hydrierten Polybutadienblock aufweisen und in der Hauptkette eine spezielle Monomerstruktur besitzen, sowie Polyacetalharzzusammensetzungen, die das Blockcopolymer und eine spezielle Polymerverbindung oder einen anorganischen Füllstoff enthalten. Die Blockcopolymeren und die Harzzusammensetzungen können gleichzeitig die vier folgenden Eigenschaften, die für Materialien für Zahnräder mit großem Durchmesser erforderlich sind, erfüllen: (1) hohe Zyklusfähigkeit (hohe Produktivität), (2) ausgeprägt runde Beschaffenheit, (3) ausgezeichnete Maßhaltigkeit und (4) ausgezeichnete Dauerhaftigkeit. Sie stellen wertvolle Materialien für Zahnräder mit großem Durchmesser, die einem Wälzkreisdurchmesser von 60 mm oder mehr aufweisen, dar.

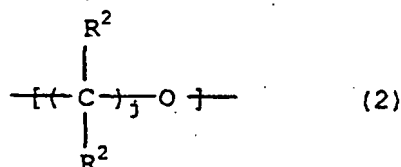


## Patentansprüche

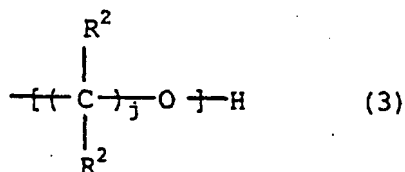
1. Blockcopolymeres vom ABA-Typ, das Polyacetal-Segmente (A) und ein hydriertes Polybutadien-Segment (B), das an beiden Enden hydroxyalkyliert ist, der nachstehenden Formel (1) umfasst:



[wobei A 95-99,9 Mol-% Oxymethylen-Einheiten und 0,1-5 Mol-% Oxyalkylen-Einheiten der nachstehenden Formel (2) umfasst:



(wobei die Reste  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander aus der Gruppe Wasserstoff, Alkylgruppen, substituierte Alkylgruppen, Arylgruppen und substituierte Arylgruppen ausgewählt sind und  $j$  eine ganze Zahl mit einem Wert von 2 bis 6 bedeutet) und es sich bei den terminalen Gruppen um Polyacetal-Copolymerreste mit einer Struktur gemäß der nachstehenden Formel (3) handelt:

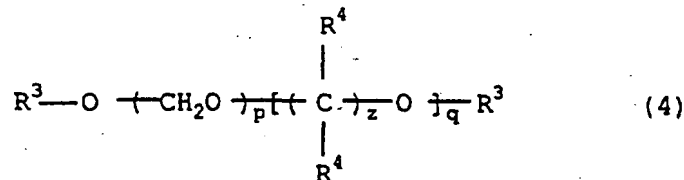


(wobei  $\text{R}^2$  und  $j$  die vorstehend definierten Bedeutungen haben),  $\text{B}'$  hydriertes Polybutadien bedeutet, das eine Iodzahl von 20 g- $\text{I}_2$ /100 g oder weniger aufweist und 70-98 Mol-% 1,2-Bindungen und 2-30 Mol-% 1,4-Bindungen enthält, die Reste  $\text{R}^1$

unabhängig voneinander aus der Gruppe Wasserstoff, Alkylgruppen, substituierte Alkylgruppen, Arylgruppen und substituierte Arylgruppen ausgewählt sind und k eine ganze Zahl mit einem Wert von 2 bis 6 bedeutet, wobei zwei Indices k gleich oder voneinander verschieden sein können], wobei das hydrierte Polybutadien-Segment (B), das an beiden Enden hydroxyalkyliert ist, ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 500-10 000 aufweist und das Blockcopolymer vom ABA-Typ ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 10 000-500 000 aufweist.

2. ABA-Blockcopolymeres gemäß Anspruch 1, wobei B' hydriertes Polybutadien mit einem Gehalt an 80-95 Mol-% 1,2-Bindungen und 5-20 Mol-% 1,4-Bindungen bedeutet.

3. Polyacetalharzzusammensetzung, die folgendes umfasst: 100 Gew.-teile einer Polymerverbindung (I), die 20-100 Gew.-% des Blockcopolymeren vom ABA-Typ gemäß Anspruch [1] oder [2] und 0-80 Gew.-% eines Polyacetal-Copolymeren mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 10 000-500 000 der nachstehenden Formel (4) umfasst:



(wobei R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander aus der Gruppe Wasserstoff, Alkylgruppen, substituierte Alkylgruppen, Arylgruppen und substituierte Arylgruppen ausgewählt sind, p = 95-99,9 Mol-%, q = 0,1-5 Mol-%, p + q = 100 Mol-% und z eine ganze Zahl mit einem Wert von 2 bis 6 bedeutet) und 0,1 bis 200 Gew.-teile mindestens einer der Polymerverbindungen (II) mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 500 oder mehr, die aus folgender Gruppe ausgewählt sind: Polymerverbindungen auf Polyolefinbasis, Polymerverbindungen auf Polyurethanbasis, Polymerverbindungen auf Polyesterbasis, Polymerverbindungen auf Polystyrolbasis, Polymerverbindungen auf Polyacrylbasis und Polymerverbindungen auf Polyamidbasis.

4. Polyacetalharzzusammensetzung gemäß Anspruch 3, wobei es sich bei der Polymerverbindung (II) um eine Polymerverbindung auf Polyolefinbasis handelt, die eine Polymerverbindung auf  $\alpha$ -Olefinbasis umfasst.

5. Polyacetalharzzusammensetzung nach Anspruch 4, wobei die Polymerverbindung auf  $\alpha$ -Olefinbasis 0,1 bis 6 Gew.-teile eines statistischen Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymeren mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 500-10 000 umfasst, das 10-70 Mol-% Ethylen-Einheiten und 30-90 Mol-%  $\alpha$ -Olefin-Einheiten enthält.

6. Polyacetalharzzusammensetzung nach Anspruch 4, wobei es sich bei der Polymerverbindung auf  $\alpha$ -Olefinbasis um ein Copolymeres auf  $\alpha$ -Olefinbasis handelt, das mit einer ungesättigten Carbonsäure oder einem Anhydrid davon modifiziert worden ist.

7. Polyacetalharzzusammensetzung nach Anspruch 3, wobei es sich bei der Polymerverbindung (II) um eine Polymerverbindung auf Polystyrolbasis handelt, die ein Copolymeres eines aromatischen Vinylmonomeren und ein copolymerisierbares ungesättigtes Monomeres, das mit dem aromatischen Vinylmonomeren copolymerisiert werden kann, umfasst.

8. Polyacetalharzzusammensetzung nach Anspruch 3, wobei es sich bei der Polymerverbindung (II) um eine Polymerverbindung auf Polystyrolbasis handelt, die einen Block (a) mit einem Styrolmonomeren und einen Block (b) mit Isopren oder Isopren-Butadien und 20 Mol-% oder mehr Vinylbindungen umfasst.

9. Polyacetalharzzusammensetzung, die 100 Gew.-teile einer Polymerverbindung (I) und 0,1 bis 100 Gew.-teile eines anorganischen Füllstoffes umfasst.

10. Polyacetalharzzusammensetzung, die 100 Gew.-teile einer Polymerverbindung (I), 1 bis 20 Gew.-teile einer Polymerverbindung (II) und 0,1 bis 100 Gew.-teile eines anorganischen Füllstoffes umfasst.

11. Polyacetalharzzusammensetzung, die eine Polyacetalharzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 3 bis 10 und 0,01 bis 0,2 Gew.-teile von mindestens zwei

75

74

30.03.01  
DE 100 82 535 T1

Calciumdifettsäuresalzen mit 12-22 Kohlenstoffatomen und/oder 0,01 bis 0,9 Gew.-teile von mindestens zwei Estern einer Fettsäure mit 12-22 Kohlenstoffatomen mit Ethylenglykol umfasst.

12. Formkörper, umfassend ein Blockcopolymeres vom ABA-Typ nach dem vorstehenden Anspruch 1 oder 2 oder eine Harzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 3 bis 11.

13. Formkörper nach Anspruch 12, bei dem es sich um ein Zahnrad mit großem Durchmesser mit einem Wälzkreisdurchmesser von 60 mm oder mehr handelt.

14. Formkörper nach Anspruch 12, wobei es sich um ein Zahnrad mit großem Durchmesser mit einem Wälzkreis von 100 mm oder mehr handelt.